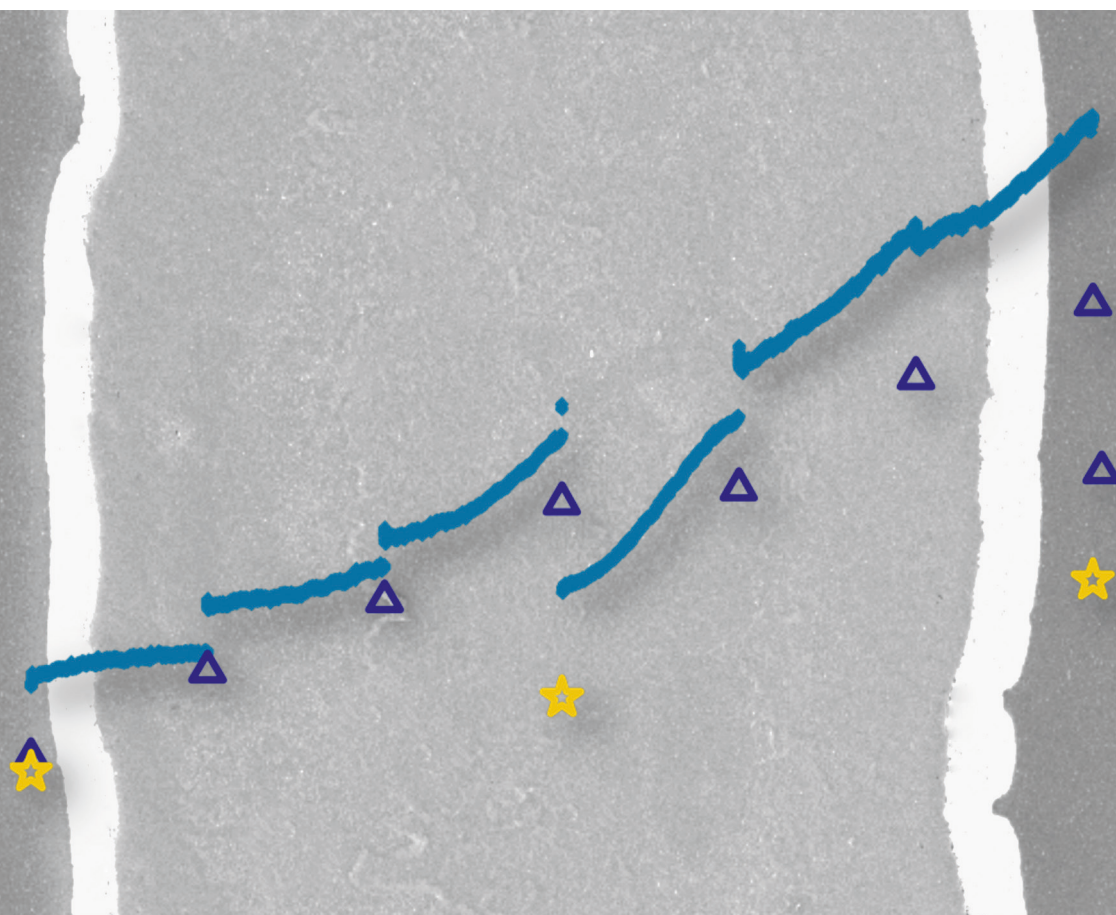


Langzeitstabilität der Polymerelektrolyt- Wasserelektrolyse bei reduziertem Iridiumgehalt

Christoph Georg Rakousky



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 322
ISBN 978-3-95806-147-7

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Langzeitstabilität der Polymerelektrolyt- Wasserelektrolyse bei reduziertem Iridiumgehalt

Christoph Georg Rakousky

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 322

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-147-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 322

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-147-7

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Langzeitstabilität der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse bei reduziertem Iridiumgehalt

Von Christoph Georg Rakousky

KURZFASSUNG

Um Wasserstoff CO₂-frei zu produzieren, ist der Einsatz von Energie aus erneuerbaren Quellen unerlässlich. Da diese wetterbedingt oft stark fluktuierende Leistungsprofile zur Verfügung stellen, muss die zur Wasserstoffsynthese eingesetzte Technologie für einen dynamischen Betrieb ausgelegt sein. Daher ist hierfür insbesondere die Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse geeignet, die auf zeitlich fluktuierende Leistungsprofile zügig folgen kann. Die aktuell hohe Iridiumbelastung der Anode sowie das ungenügende Verständnis von auftretenden Alterungsmechanismen in Abhängigkeit vom verwendeten Leistungsprofil stellen jedoch große Herausforderungen für die industrielle Wasserstoffproduktion mit der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse dar.

Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit daher mit der Reduktion des Einsatzes an Iridium in der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse und den sich daraus ergebenden Auswirkungen auf die Zelleistung und deren Langzeitstabilität. Für die Iridiumreduktion werden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wird ein Katalysator mit verringertem Iridiumgehalt eingesetzt und zum anderen wird die Beladungsreduktion durch reduzierten Einsatz des Standardkatalysators erreicht. Für diesen zweiten Ansatz werden auch die sich ergebenden Auswirkungen auf die Langzeitstabilität der Zelleistung untersucht und mit Referenzwerten von Standardelektroden verglichen. Für die Analyse der Langzeitstabilität werden zunächst die Einflüsse des vorgegebenen Leistungsprofils und des Zellaufbaus auf die Zellalterung untersucht. Die dabei auftretenden Alterungsmechanismen werden auf Basis elektrochemischer, physikochemischer und materialanalytischer Messungen untersucht. Hierbei werden die Beiträge verschiedener Zellkomponenten zur Zellalterung voneinander separiert und dadurch die für die Alterung kritischen Komponenten identifiziert.

Es konnte ein neuartiges Katalysatorsystem (Iridium, geträgert auf Antimon dotiertem Zinnoxid) mit reduziertem Iridiumgehalt und der dreifachen massenspezifischen Aktivität im Vergleich zum Benchmarkmaterial identifiziert werden. Elektroden mit reduzierter Iridiumbelastung zeigten jedoch höhere Alterungsraten im Vergleich zu Standardelektroden. Dabei trugen insbesondere der anodische Stromkollektor und die Anode zur Alterung der Zelleistung bei. Hinsichtlich der verwendeten Leistungsprofile konnte im Standardzellaufbau eine verbesserte Langzeitstabilität bei dynamischem Betrieb verglichen mit konstantem Betrieb gezeigt werden. Darüberhinaus führten beide Betriebsarten bei optimiertem Zellaufbau zu vergleichbar niedrigen Alterungsraten im Langzeitbetrieb, was unter Stabilitätsaspekten die Eignung der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse für den Betrieb mit den untersuchten fluktuierenden Leistungsprofilen zeigt.

Long-term Stability of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis under Reduced Iridium Loading

By Christoph Georg Rakousky

ABSTRACT

For the CO₂-free generation of hydrogen, the use of energy from weather dependent and therefore fluctuating renewable power sources is required. A promising technique for hydrogen production is the polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolysis, due to its capability to adjust quickly to fluctuating input power. However, the currently high iridium loading of the anode and the poor understanding of occurring degradation phenomena under varying input power profiles are important challenges to be overcome for the widespread use of PEM water electrolysis for hydrogen production.

The present thesis aims to reduce the use of iridium in PEM water electrolysis and investigate the consequences thereof regarding cell performance and its long-term stability. Two approaches are being followed to reduce the iridium loading. On the one hand, a new type of catalyst system with reduced iridium content is used. On the other hand, a reduced loading of benchmark catalyst is employed. For this second approach, the effect of loading reduction on long-term stability is investigated and referenced to stability data of cells with standard electrodes. For this purpose, the influences of the input power profile and cell setup on the long-term stability are investigated. The occurring degradation phenomena are analyzed based on electrochemical, physico-chemical and material-analytical measurements. The contributions of the individual phenomena are separated from one another to identify the critical components for performance degradation. Important tools used for this separation comprise, amongst others, the analyses of polarization curves and an improved way of setting up the cell.

A new type of supported catalyst system was identified (iridium, supported on antimony doped tin oxide) that shows three times the mass specific activity as the benchmark material. Electrodes with reduced iridium loading were found to show higher degradation rates with respect to cells with standard electrodes. In summary, mainly the anodic porous transport layer and anode catalyst layer contribute to the degradation of cell performance. Regarding the employed power profiles for the standard cell setup, improved performance stability was demonstrated under dynamic power profiles with respect to constant operation. Furthermore, both operation modes led to similarly low degradation rates using an optimized cell setup, indicating the ability of PEM water electrolysis to operate in a stable manner under the fluctuating power profiles used.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 1.1 | Ziel dieser Arbeit | 2 |
| 2 | Literatur | 5 |
| 2.1 | Die PEM-Elektrolyse | 5 |
| 2.2 | Die Sauerstoffentwicklungsreaktion..... | 8 |
| 2.2.1 | Elektrochemische Grundlagen von Durchtrittsreaktionen | 8 |
| 2.2.2 | Ablauf der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)..... | 10 |
| 2.2.3 | Einfluss der OER auf die Elektrodenoberfläche..... | 10 |
| 2.3 | Aktivkomponenten für die Sauerstoffentwicklung im sauren Medium | 11 |
| 2.4 | Iridiumbasierte Katalysatorsysteme für die Sauerstoffentwicklungsreaktion | 12 |
| 2.4.1 | Pseudokapazität von Iridiumoberflächen..... | 12 |
| 2.4.2 | Potentialabhängigkeit der Struktur von Iridiumoberflächen..... | 13 |
| 2.4.3 | Ablauf der Sauerstoffentwicklung an Iridiumelektroden | 16 |
| 2.4.4 | Katalysatoren mit reduziertem Iridiumgehalt..... | 17 |
| 2.5 | Degradation in der PEM-Elektrolyse..... | 22 |
| 2.5.1 | Stabilität kommerzieller PEM-Elektrolyse Stacks..... | 22 |
| 2.5.2 | Stabilität von Bipolarplatten und Stromkollektoren..... | 25 |
| 2.5.3 | Stabilität von Katalysatoren | 26 |
| 2.5.4 | Stabilität von Ionomer und Membran..... | 30 |
| 2.5.5 | Reversible und irreversible Alterung..... | 33 |
| 2.5.6 | Zusammenfassung der bekannten Degradationsphänomene | 33 |
| 3 | Messmethoden | 35 |
| 3.1 | Charakterisierung iridiumbasierter Katalysatoren | 35 |
| 3.1.1 | Bestimmung der Oberfläche..... | 35 |
| 3.1.2 | Bestimmung der Aktivität..... | 36 |
| 3.2 | Bestimmung von Elektrodenpotentialen im Zellbetrieb | 38 |
| 3.2.1 | Die dynamische Wasserstoffelektrode (DHE)..... | 38 |
| 3.2.2 | Nafionbrücke mit Wasserstoff-Referenzelektrode..... | 41 |
| 3.3 | Elektrochemische Impedanzspektroskopie..... | 42 |
| 4 | Experimentelle Durchführung | 45 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.1 | Charakterisierung von Katalysatoren mit der RDE | 45 |
| 4.1.1 | Herstellen von Katalysatorschichten | 45 |
| 4.1.2 | Messung im drei-Elektroden-Aufbau | 46 |
| 4.2 | Aufbau und Betrieb von Einzelzellen | 47 |
| 4.2.1 | Zellkomponenten und Zellaufbau | 47 |
| 4.2.2 | Herstellung der CCM..... | 49 |
| 4.2.3 | Beschichten von Sinterkörpern..... | 49 |
| 4.2.4 | Messung der Elektrodenpotentiale im Zellbetrieb..... | 51 |
| 4.2.5 | Aufbau eines Mehrfachteststandes für Einzelzellerterung..... | 53 |
| 4.2.6 | Polarisationskurven..... | 54 |
| 4.2.7 | Impedanzspektroskopie an Einzelzellen..... | 54 |
| 4.3 | Durchführung allgemeiner Messmethoden | 56 |
| 4.3.1 | Röntgendiffraktometrie | 56 |
| 4.3.2 | Elektronenmikroskopie | 57 |
| 4.3.3 | Messung des Kontaktwiderstandes..... | 57 |
| 4.4 | Fehlerbetrachtung..... | 58 |
| 5 | Reduktion von Iridium im Katalysatorsystem | 59 |
| 5.1 | Materialübersichtstabelle..... | 59 |
| 5.2 | Optimierung der Methodik zur Katalysatorevaluation | 60 |
| 5.2.1 | Morphologie und Entstehung der Katalysatorschicht während des Trocknungsprozesses | 61 |
| 5.2.2 | Einfluss von Ruß als Dispersionsadditiv auf die Performance des Benchmark-Katalysators | 65 |
| 5.2.3 | Einfluss der RDE-Beladung auf die ermittelte Massenaktivität und auf die äußere Ladung..... | 70 |
| 5.3 | Identifikation eines Benchmark-Katalysators | 73 |
| 5.3.1 | Physikalische und strukturelle Charakterisierung | 73 |
| 5.3.2 | Elektrochemische Charakterisierung | 79 |
| 5.3.3 | Definition des Benchmarkkatalysators..... | 82 |
| 5.4 | Katalysatormaterialien mit reduziertem Iridiumgehalt | 82 |
| 5.4.1 | Physikalische und strukturelle Charakterisierung | 82 |
| 5.4.2 | Elektrochemische Charakterisierung | 86 |
| 5.4.3 | Identifikation des aktivsten neuen Katalysatorsystems..... | 91 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 5.5 | Einsatz von Kat. A als Anodenkatalysator in der CCM | 93 |
| 5.6 | Zwischendiskussion | 95 |
| 6 | Charakterisierung des Langzeitverhaltens von Elektrolysezellen..... | 97 |
| 6.1 | Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Alterung | 97 |
| 6.2 | Lokalisation der Alterungseffekte | 100 |
| 6.2.1 | Veränderung des ohmschen Widerstands..... | 105 |
| 6.2.2 | Veränderung des Durchtrittswiderstands..... | 110 |
| 6.2.3 | Analyse der Polarisationskurven | 111 |
| 6.2.4 | Gründe für eine veränderte Austauschstromdichte..... | 117 |
| 6.3 | Zwischendiskussion | 122 |
| 7 | Charakterisierung von CCMs mit reduzierter Anodenbeladung | 129 |
| 7.1 | Anoden mit Standardbeladung | 129 |
| 7.1.1 | Lokalisation der Alterungsphänomene | 131 |
| 7.1.2 | Diskussion der Zellspannungsveränderung..... | 144 |
| 7.1.3 | Vergleich von stationärem und dynamischem Betrieb | 146 |
| 7.1.4 | Zwischendiskussion | 147 |
| 7.2 | Anoden mit reduzierter Katalysatorbeladung | 148 |
| 7.2.1 | Zelleistung unter reduzierter Anodenbeladung | 149 |
| 7.2.2 | Langzeitstabilität unter reduzierter Anodenbeladung | 150 |
| 7.3 | Zwischendiskussion | 161 |
| 8 | Diskussion und Zusammenfassung | 165 |
| 8.1 | Diskussion der Ergebnisse | 165 |
| 8.2 | Zusammenfassung..... | 168 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 171 |
| 10 | Abbildungsverzeichnis | 181 |
| 11 | Tabellenverzeichnis | 186 |
| 12 | Nomenklatur | 187 |
| 13 | Anhang..... | 189 |
| 13.1 | Anhang zu Kapitel 2 | 189 |
| 13.2 | Anhang zu Kapitel 4 | 190 |
| 13.3 | Anhang zu Kapitel 5 | 193 |

| | | |
|------|---------------------------|-----|
| 13.4 | Anhang zu Kapitel 6 | 195 |
| 13.5 | Anhang zu Kapitel 7 | 195 |

1 Einleitung

Die Emission von CO₂ in die Atmosphäre stieg seit der Industrialisierung kontinuierlich an und ist für die beschleunigte Veränderung des Weltklimas mitverantwortlich. Um die Klimaveränderung zu verlangsamen, muss deshalb der Ausstoß von CO₂ reduziert werden. In der Bundesrepublik Deutschland werden die CO₂ Emissionen dominiert durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern in den drei Bereichen Stromproduktion, Industrie und Transport [1, S. 196]. Um den Ausstoß von CO₂ zu verringern, hat die Bundesregierung in ihrem Energiekonzept aus dem Jahr 2010 das Ziel eines erhöhten Anteils an erneuerbaren Energien im deutschen Energiemix formuliert. Ab dem Jahr 2050 soll 80 % des Bruttostromverbrauchs aus erneuerbaren Energien erzeugt werden [2]. Die wichtigsten erneuerbaren Energien sind hierbei die Windenergie, die Solarenergie und die Energie aus Biomasse [2].

Das Angebot an regenerativen Energien unterliegt starken Schwankungen aufgrund der wetterabhängigen Intensität von Wind und Sonneneinstrahlung [2]. Zur kontinuierlichen Bereitstellung von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen muss daher eine Zwischenspeicherung der Energie erfolgen. Als alternativer Energiespeicher ist Wasserstoff hierfür besonders gut geeignet, da er mittels Brennstoffzellen sowohl stationär als auch mobil rückverstromt werden kann. Durch die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger besteht somit die Möglichkeit, auf die Emissionen der drei Bereiche mit den höchsten CO₂ Ausstoßen in der Bundesrepublik Einfluss zu nehmen.

Wasserstoff kann aus elektrischer Energie und Wasser durch die Wasserelektrolyse hergestellt werden. Für deren Umsetzung sind vier Verfahrenstechniken verfügbar: i) die alkalische Elektrolyse, ii) die saure Polymerelektrolyt-Membran (PEM)-Elektrolyse, iii) die Festoxidelektrolyse und iv) die Anionenaustauschmembran-Elektrolyse. Die vier Techniken weisen unterschiedliche Entwicklungsstadien auf. Während für die Anionenaustauschmembran-Elektrolyse und die Festoxidelektrolyse bislang noch keine kommerziellen Systeme angeboten werden, sind die alkalische Elektrolyse und die saure Elektrolyse bereits kommerziell verfügbar [3].

Sowohl die alkalische als auch die saure Elektrolyse sind aussichtsreiche Technologien für die Kopplung an erneuerbare Energiequellen. Die alkalische Elektrolyse weist den am weitesten fortgeschrittenen Entwicklungsstand auf. Sie ist beispielsweise bereits mit einer Leistung von 156 MW zur Erzeugung von Wasserstoff am Assuan-Staudamm in Ägypten installiert worden [4]. Die PEM-Elektrolyseure sind bisher in kleineren Leistungsklassen verfügbar. Die größten kommerziellen Stacks weisen eine Leistung von 1,25 MW auf [5]. Die PEM-Elektrolyse kann auf zeitlich fluktuierende Leistungsprofile, wie sie bei der Wind- oder der Solarenergie auftreten, zügig folgen. Diese Eigenschaft resultiert aus der kurzen Ansprechzeit [6] und aus dem breiten Stromdichtebereich, in dem die PEM-Elektrolyse betrieben werden kann. Zusätzliche Vorteile sind die hohe Wasserstoffreinheit von bis zu 99,9995 % [7] und das kompakte Systemdesign. Dieses

ermöglicht insbesondere den Betrieb in urbanen Zentren, beispielsweise für den Betrieb von Wasserstofftankstellen. Im Zuge der Energiewende stellt die PEM-Elektrolyse aufgrund ihrer Eigenschaften eine vielversprechende Antwort auf die Frage der Umwandlung von regenerativen Leistungsüberschüssen in den chemischen Energieträger Wasserstoff dar. Den Vorteilen stehen jedoch auch Entwicklungspotentiale gegenüber.

Aktuelle Herausforderungen auf dem Gebiet der PEM-Elektrolyse lassen sich zu drei zentralen Zielen gruppieren: i) die Reduktion der Stackkosten, ii) die Verbesserung der Stackperformance und iii) die Erhöhung der Langzeitstabilität unter den relevanten Betriebsbedingungen. Dabei bieten alle Stackkomponenten weiteren Raum für Optimierung. Hierzu zählen die Membran-Elektroden-Einheit (MEA), die Stromkollektoren und die Bipolarplatten.

Die Edelmetallkatalysatoren sind ein Teil der MEA und damit eine Komponente mit großem Einfluss auf die Stackkosten. Für ein System mit einer Leistung von 40,8 kW beträgt der Anteil der Kosten für die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) beispielsweise etwa 13 % der gesamten Installationskosten [8]. Dieser Anteil nimmt mit steigender Systemgröße in den Megawattbereich weiter zu [9]. Eine Reduktion des Einsatzes an Edelmetallkatalysatoren wirkt sich daher positiv auf die Investitionskosten von PEM-Elektrolyseuren aus. Neben den Kosten für die Edelmetalle muss jedoch zusätzlich auch deren Verfügbarkeit berücksichtigt werden. Iridium gilt als Standardkatalysator für die Sauerstoffentwicklung auf der Anode. Die Beladung der Anode mit Iridium ist mit 2 bis 6 mg cm⁻² etwa dreimal so hoch wie die Platinbeladung der Kathode mit 0,5 bis 2,0 mg cm⁻² [3]. Gleichzeitig ist die Förderung von Iridium mit etwa 6 Tonnen [10] pro Jahr etwa um den Faktor 30 niedriger als die von Platin mit etwa 183 Tonnen [11]. Für die Installation der in der Bundesrepublik benötigten Elektrolyseleistung in Höhe von 84 GW, wie sie aus einem Energieszenario des IEK-3 hervorgeht [1, S. 209], muss bei den aktuell verwendeten Iridiumbeladungen eine Gesamtmenge von 117 Tonnen eingesetzt werden [12]. Dies würde somit etwa der 20-fachen Jahresförderung entsprechen. Es ist davon auszugehen, dass die Nachfrage nach Iridium in dieser Größenordnung zu Preisverschiebungen und Materialengpässen führt. Eine Reduktion der benötigten Menge an Iridium wirkt sich daher in zweierlei Hinsicht positiv auf den Einsatz der PEM-Elektrolyse in der Energiewende aus: Zum einen reduzieren sich die Kosten pro installierter Leistung und zum anderen wird die Abhängigkeit von limitierten Ressourcen entschärft, was die Planbarkeit der Einführung dieser Technik vereinfacht. Dies setzt jedoch voraus, dass durch den verringerten Einsatz an Iridium weder die Performance, noch die Langzeitstabilität der Systeme beeinträchtigt werden.

1.1 Ziel dieser Arbeit

Vor dem beschriebenen Hintergrund setzt die vorliegende Arbeit zwei inhaltliche Schwerpunkte: i) die Reduktion des Einsatzes von Iridium in der Elektrodenschicht und ii)

die Erhöhung des Langzeitverhaltens von PEM-Elektrolysezellen bei unterschiedlichen Betriebsparametern und gleichzeitig reduzierten Iridiumbelastungen.

Für den Schwerpunkt i) „Reduktion des Iridiumeinsatzes“ werden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen soll im Katalysator der Gewichtsanteil an Iridium reduziert werden. Hierfür wird durch ein Screening von neuen Katalysatormaterialien mit reduziertem Iridiumgehalt ein geeignetes Material ausgewählt. Dieses wird anschließend als Anodenkatalysator in einer mit diesem Katalysator beschichteten Membran (CCM, *catalyst coated membrane*) in situ getestet. Zum anderen soll unter Verwendung des Benchmarkkatalysators die Beladung der Elektrode um über 80 % reduziert und in Zelltests die Performance beurteilt werden.

Für den Schwerpunkt ii) „Langzeitverhalten von Einzelzellen“ sollen zunächst geeignete Betriebsbedingungen zur Erforschung der Langzeitstabilität von Einzelzellen ermittelt werden. Hierfür werden die Auswirkungen der Betriebsbedingungen auf das Langzeitverhalten von regulär beladenen Standard-CCMs mit herkömmlichem Zellaufbau untersucht und diskutiert. Durch eine anschließende Optimierung des Zellaufbaus soll die beobachtete Langzeitstabilität der Zelleistung verbessert und durch zusätzliche Messmethodik die Aussagekraft der Langzeituntersuchungen gesteigert werden. Durch die hier erarbeitete Methodik soll die Alterung der CCM von derjenigen der restlichen Zellkomponenten getrennt angegeben und für verschiedene Betriebszustände vorgestellt und diskutiert werden.

Durch eine Verknüpfung der beiden Schwerpunkte wird in einem abschließenden Schritt die Auswirkung der reduzierten Anodenbeladung auf die Langzeitstabilität der Zelleistung vorgestellt und diskutiert. Aus der Umsetzung der beiden Schwerpunkte ergibt sich die nachfolgende Gliederung der Arbeit:

- In den Kapiteln 2 und 3 erfolgt ein Überblick über relevante Literatur zu den Themen Katalysatorentwicklung und Langzeitstabilität sowie eine Vorstellung der bei der Durchführung der Arbeit verwendeten Messmethoden.
- In Kapitel 4 wird das experimentelle Vorgehen erläutert.
- In Kapitel 5 werden Katalysatormaterialien mit reduziertem Iridiumanteil mit kommerziellen Materialien verglichen und die Ergebnisse diskutiert.
- In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Langzeituntersuchung von Standard-CCMs vorgestellt. Hierbei wird der Einfluss unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf die Langzeitstabilität der Zellperformance untersucht.
- In Kapitel 7 wird die Langzeitstabilität von CCMs mit reduzierter Anodenkatalysatorbeladung des Benchmark-Katalysators vorgestellt und diskutiert. Hierfür kommen diejenigen Betriebsbedingungen zum Einsatz, die in Kapitel 6 als kritisch ermittelt worden sind.
- Eine Diskussion aller gewonnenen Erkenntnisse sowie eine Zusammenfassung schließen in Kapitel 8 die Arbeit ab.

2 Literatur

Wasser kann durch die Zufuhr von Strom elektrochemisch in die Gase Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden. Dieser Prozess wird als Wasserelektrolyse bezeichnet [13, S. 4]. Die Gasentwicklung findet dabei an zwei separaten Elektroden statt, die durch einen Elektrolyten ionisch leitend miteinander verbunden sind. Die beiden am weitesten entwickelten Verfahrenstechniken sind die alkalische Elektrolyse und die PEM-Elektrolyse.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der PEM-Elektrolyse. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Reduktion des Iridiumeinsatzes in den Elektrodenschichten und den damit verbundenen Einflüssen auf die Langzeitstabilität der Zelleistung. In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen und der Stand der Forschung vorgestellt. Hierfür wird in Abschnitt 2.1 zunächst auf den Aufbau und die Funktion der PEM-Elektrolyse eingegangen. Darauf folgen die Beschreibung der Sauerstoffentwicklung in Abschnitt 2.2 und die Vorstellung der dafür geeigneten Aktivkomponenten in Abschnitt 2.3. Iridium geht daraus als geeignetste Aktivkomponente hervor. Iridiumbasierte Katalysatoren und Ansätze zur Reduktion des Iridiumeinsatzes werden in Abschnitt 2.4 vorgestellt. Zum Abschluss des Kapitels werden in Abschnitt 2.4 die bekannten Alterungsphänomene in der PEM-Elektrolyse zusammengefasst.

2.1 Die PEM-Elektrolyse

Die Polymerelektrolyt-Membran (PEM)-Elektrolyse wurde in den 1960er Jahren von der General Electric Company als Alternative zur alkalischen Elektrolyse entwickelt [14]. Bei der PEM-Elektrolyse wird als Elektrolyt eine polymere Membran verwendet. Diese weist protonenleitende und elektrisch isolierende Eigenschaften auf und verhindert in der Zelle die Vermischung der gasförmigen Reaktionsprodukte nach deren Entstehung. Der Prozess der PEM-Elektrolyse ist in Abbildung 2.1 schematisch gezeigt. Die Membran (M) befindet sich mittig in der Zelle und ist in hellblau dargestellt. Sie ist beidseitig mit Elektrodenschichten (K: Kathode, A: Anode) beschichtet, die jeweils aus Katalysator und einem protonenleitenden Ionomer bestehen (dunkelgrau).

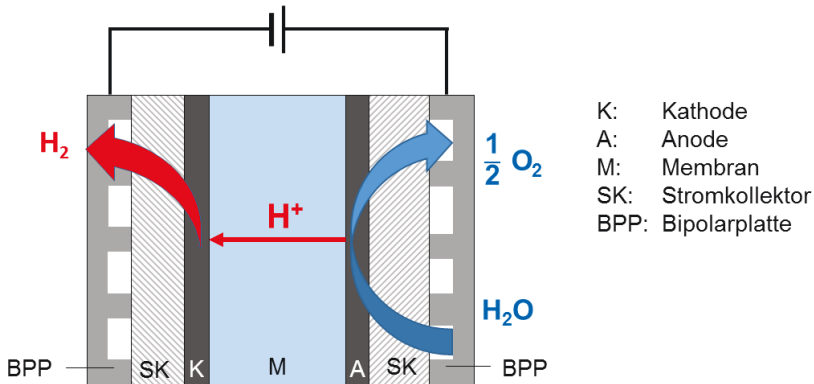
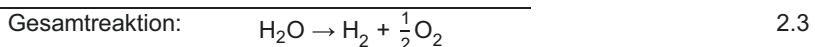
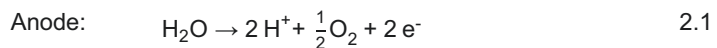


Abbildung 2.1: Schema der PEM-Elektrolyse (adaptiert nach [3]).

Die Elektrodenschichten sind elektrisch kontaktiert durch poröse Transportschichten, die auch Stromkollektoren (SK) genannt werden. Diese sorgen für die homogene Verteilung des Wassers auf der Katalysatorschicht und leiten die Produktgase von der Katalysatorschicht weg. Die Stromkollektoren stehen nach außen hin im elektrischen Kontakt zu den Bipolarplatten. Diese sorgen mit ihren mäanderförmigen Strömungsverteilerstrukturen für die gleichmäßige Verteilung von Wasser auf der Zelloberfläche und leiten die Produktgase aus der Zelle. Die elektrochemische Entwicklung der Produktgase findet in den Elektrodenschichten statt. Am Anodenkatalysator wird das vorliegende Wasser dabei gemäß Gleichung 2.1 zu molekularem Sauerstoff und Protonen oxidiert. Die Protonen treten durch die Elektrolytmembran hindurch zur Kathode, wo sie gemäß Gleichung 2.2 zu molekularem Wasserstoff reduziert werden. Die Gesamtreaktion ist in Gleichung 2.3 angegeben.



Die anodische Sauerstoffentwicklung hat in saurer Lösung ein reversibles Standardpotential von $E_{\text{rev,A}} = 1,23 \text{ V}$ [15, S. 928]. Messbare Sauerstoffentwicklung setzt jedoch erst ab einer Überspannung von etwa $0,15 \text{ V}$ ein [16]. Die Höhe der Überspannung ist durch das verwendete Elektrodenmaterial beeinflussbar. Die kathodische Wasserstoffentwicklung läuft in saurem Medium an Platin bereits ab dem reversiblen Standardpotential von $E_{\text{rev,K}} = 0 \text{ V}$ ab [17]. Die Elektrolysezelle weist im Betrieb somit unter Standardbedingungen Zellspannungen von größer als $1,23 \text{ V}$ auf. Dabei liegt das Anodenpotential bei Werten von $E_{\text{rev,K}} > 1,23 \text{ V}$ (bezogen auf RHE, engl. *reversible hydrogen electrode*) und das Kathodenpotential bei geringfügig negativen Potentialen [18, 19]. Die für den Ablauf der Gesamtreaktion notwendige Triebkraft wird durch die zwischen den beiden Elektroden angelegte elektrische Spannung aufgebracht.

Eine gute Leistungscharakteristik zeichnet sich bei vorgegebener Stromdichte durch eine niedrige Zellspannung aus.

Die Zellspannung setzt sich dabei aus den in Gleichung 2.4 aufgeführten Beiträgen zusammen.

$$U_{\text{Zell}} = U_{\text{rev}} + \eta_{\text{Akt, A}} + \left| \eta_{\text{Akt, K}} \right| + \eta_{\text{Diff}} + U_{\text{ohm}} \quad 2.4$$

Neben der reversiblen Zellspannung U_{rev} treten an den Elektrodenschichten die Aktivierungsüberspannungen der Anode ($\eta_{\text{Akt, A}}$) und der Kathode ($\eta_{\text{Akt, K}}$) auf. Diese sind abhängig vom verwendeten Katalysator [20]. Neben den Aktivierungsüberspannungen wirkt sich ein gehemmter Medientransport hin zu und weg von den Elektrodenschichten durch die Diffusionsüberspannung η_{Diff} auf die Zellspannung aus. Zusätzlich fällt beim Zellstrom i die Spannung U_{ohm} am ohmschen Zellwiderstand ab. Dieser ist stark materialabhängig und setzt sich nach Gleichung 2.5 zusammen aus dem Membranwiderstand R_{Membran} , den Widerständen der Stromkollektoren R_{SK} , dem ohmschen Widerstand der Elektroden $R_{\text{Elektroden}}$ sowie aus allen zwischen den Einzelkomponenten auftretenden Kontaktwiderständen R_{Kontakt} .

$$U_{\text{ohm}} = i \cdot (R_{\text{Membran}} + R_{\text{SK}} + R_{\text{Elektroden}} + R_{\text{Kontakt}}) \quad 2.5$$

Die ohmschen Beiträge werden durch den Membranwiderstand dominiert [20]. Um den ohmschen Zellwiderstand zu reduzieren, können daher beispielsweise dünnere Membranen desselben Materials verwendet werden [20].

Das am häufigsten verwendete Membranmaterial ist Nafion (Abbildung 2.2 a). Dabei handelt es sich um ein Tetrafluorethylen-basiertes Copolymer mit sulfonierten Seitengruppen. Die Sulfonsäure ist eine starke Säure mit einem pK_s -Wert von -6 [21]. Sie dissoziiert vollständig bei Kontakt mit Wasser, sodass eine hohe Konzentration an beweglichen Ladungsträgern vorliegt.

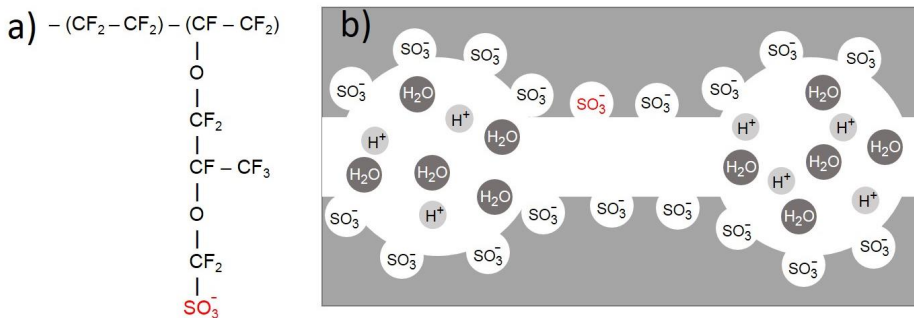


Abbildung 2.2: a) Strukturformel von Nafion. b) Anordnung der Nafionmoleküle in der Membran (adaptiert nach [22]).

Die hohe Protonenleitfähigkeit von Nafion ist auf seine sauren Eigenschaften zurückzuführen und beträgt etwa 175 mS cm^{-1} bei 80°C [23]. Die Polymerketten sind in

der Membran so angeordnet, dass sich leitfähige, mit Wasser gefüllte Kanäle ausbilden (Abbildung 2.2 b). In den Kanälen können Protonen über den Grotthusmechanismus transportiert werden [23]. Nafion findet nicht nur als Membranmaterial Verwendung, sondern wird auch in den Elektrodenschichten als Protonenleiter und als Binderkomponente eingesetzt. Die sauren Eigenschaften von Nafion stellen dabei Herausforderungen an die weiteren Zellkomponenten dar.

Die sauren Eigenschaften von Nafion führen zu hohen Anforderungen an die mit ihm in Kontakt stehenden Katalysatoren und Stromkollektoren. Für diese Zellkomponenten müssen Materialien verwendet werden, die in Säure stabil sind. Als Katalysatormaterialien kommen in den Elektroden daher Edelmetalle zum Einsatz. Neben der sauren Umgebung stellt insbesondere auf der Anodenseite das hohe Potential von $> 1,4 \text{ V}$ [19] eine zusätzliche Stabilitätsanforderung dar. Für die Stromkollektoren und die Bipolarplatten kommt daher der weitgehend korrosionsstabile Werkstoff Titan zum Einsatz. Durch eine Beschichtung mit Edelmetallen kann eine Passivierung durch Korrosion reduziert und die hohe elektrische Leitfähigkeit konserviert werden [24]. Folgende Themen stellen damit aktuelle Forschungsgebiete mit den Zielen einer erhöhten Langzeitstabilität und der Verbesserung der Zelleistung dar:

- Entwicklung von Katalysatormaterialien unter den Gesichtspunkten der Edelmetallreduktion, der Aktivitätserhöhung und der Langzeitstabilität.
- Erforschung neuer Membranmaterialien mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Gaspermeation.
- Erforschung kostengünstiger Materialien und Beschichtungen für Bipolarplatten.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Erforschung von Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklung auf der Anodenseite. Im Folgenden wird daher die Sauerstoffentwicklungsreaktion besprochen.

2.2 Die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, engl. *oxygen evolution reaction*) beschreibt die Umsetzung von Wasser zu Protonen und Sauerstoff (Gleichung 2.1). Sie läuft an den in dieser Arbeit zu untersuchenden Anodenkatalysatoren ab. Die elektrochemischen Grundlagen von Durchtrittsreaktionen und der Ablauf der Sauerstoffentwicklungsreaktion werden nachfolgend vorgestellt.

2.2.1 Elektrochemische Grundlagen von Durchtrittsreaktionen

Bei elektrochemischen Durchtrittsreaktionen treten Ladungen durch die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Die Größe des auftretenden Elektrodenstroms ist dabei abhängig vom Potential der Elektrode. Beim reversiblen Standardpotential E_{rev} einer elektrochemischen Reaktion sind die Hin- und die Rückreaktion einer Redoxreaktion im Gleichgewicht. Die beiden betragsmäßig gleichgroßen Teilströme

werden nach Normierung auf die Elektrodenoberfläche als Austauschstromdichte j_0 bezeichnet [25]. Unterscheidet sich das Elektrodenpotential E um den Wert η von dem Standardpotential E_{rev} , so wird entsprechend eine der beiden Teilreaktionen beschleunigt und ein Nettostrom ist an der Elektrode messbar [25]. Die Größe η wird als Überspannung (Gleichung 2.6) zur Überwindung der Reaktionswiderstände bezeichnet [25].

$$\eta = E - E_{\text{rev}} = \eta_{\text{Akt}} + \eta_{\text{Diff}} \quad 2.6$$

Dabei setzt sich die Überspannung η einerseits aus der Aktivierungsüberspannung η_{Akt} für die Überwindung des Ladungsdurchtritts zwischen Elektrode und der adsorbierten Spezies und andererseits aus der Diffusionsüberspannung η_{Diff} zusammen, die aus einem Konzentrationsunterschied zwischen Elektrodenoberfläche und der Elektrolytphase resultiert [25]. Bei positiven Überspannungen wird die anodische Teilreaktion und bei negativen Überspannungen die kathodische Teilreaktion bevorzugt [25].

Der Zusammenhang zwischen der Aktivierungsüberspannung des Ladungsdurchtritts und der messbaren Stromdichte j an der Elektrode wird durch die Butler-Volmer Gleichung beschrieben (2.7). Hierbei bezeichnet j_0 die Austauschstromdichte, α den Durchtrittsfaktor, n die Anzahl an übertragenen Elektronen, F die Faraday-konstante, R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur. [13, S. 166]

$$j = j_0 \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right] \quad 2.7$$

Die messbare Stromdichte j an der Elektrode setzt sich aus den Teilstromdichten der Hin- und der Rückreaktion zusammen. Für den Fall großer Überspannungen ($|\eta| > 50 \text{ mV}$) wird die Stromdichte durch die entsprechende Teilreaktion dominiert, sodass der jeweils kleinere Term vernachlässigt werden kann [25]. Durch Logarithmieren ergibt sich hieraus die Tafelgleichung, die in 2.8 dargestellt ist. Sie ist eine Geradengleichung mit dem Achsenabschnitt a und der Steigung b [13, S. 168]. Die beiden Parameter a und b sind in 2.9 und 2.10 angegeben.

$$\eta = a + b \cdot \lg(j) \quad 2.8$$

$$a = \frac{2,3 RT}{(1 - \alpha) n F} \ln(j_0) \quad 2.9$$

$$b = -\frac{2,3 RT}{(1 - \alpha) n F} \quad 2.10$$

Für einen gemessenen Zusammenhang aus Stromdichte und Überspannung können die Parameter a und b anhand der Tafelgleichung bestimmt werden. Die Steigung b der Tafelgeraden heißt Tafelsteigung. Sie wird durch den langsamsten Teilschritt des an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Reaktionsmechanismus bestimmt. Durch Vergleich der Tafelsteigung mit Literaturwerten kann somit eine Aussage über den ablaufenden Reaktionsmechanismus getroffen werden. [16]. Aus dem Achsenabschnitt a ist die

Austauschstromdichte j_0 bestimmbar [25]. Der Reaktionsmechanismus und die Austauschstromdichte einer Reaktion werden durch das verwendete Elektrodenmaterial bestimmt und können daher als Kenngrößen zur Evaluierung von Katalysatormaterialien verwendet werden.

2.2.2 Ablauf der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

Bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, engl. *oxygen evolution reaction*) handelt es sich um eine Vier-Elektronen-Reaktion, sodass pro entwickeltem Sauerstoffmolekül vier Ladungen durch die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt treten müssen [16]. Die drei am häufigsten diskutierten Reaktionsmechanismen im sauren Medium sind im Englischen bezeichnet mit i) *chemical oxide path*, ii) *electrochemical oxide path* und iii) *oxide decomposition path* [16]. Diese unterscheiden sich durch den jeweiligen Ablauf der Ladungsdurchtritte und der adsorbierten Spezies. Trasatti [16] hat die drei Mechanismen zu einem verallgemeinerten Mechanismus zusammengeführt, an dem der generelle Ablauf der OER an Elektrodenoberflächen diskutiert werden kann. Dieser verallgemeinerte Mechanismus ist in Tabelle 2.1 gezeigt.

Tabelle 2.1: Teilschritte der Sauerstoffentwicklung nach Trasatti [16].

| Nummer | Reaktionsschritte |
|--------|---|
| 1 | $S + H_2O \rightarrow S-OH^* + H^+ + e^-$ |
| 2 | $S-OH^* \rightarrow S-OH$ |
| 3 | $S-OH \rightarrow S-O + H^+ + e^-$ |
| 4 | $2S-O \rightarrow O_2 + 2S$ |

Den Ausgangszustand stellt ein Wassermolekül dar, das an einem aktiven Zentrum S der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist. Es wird in einem ersten Schritt unter Abspaltung eines Protons oxidiert. Die entstandene OH*-Gruppe stellt eine Zwischenstufe dar, die vor dem weiteren Verlauf der Reaktion nach den Aussagen des Autors in „etwas Stabileres“ umgewandelt werden muss. Eine solche Stabilisierung kann auch eine Migration dieser Spezies auf der Elektrodenoberfläche beinhalten, beispielsweise hin zu einem weiteren aktiven Zentrum S. In einem dritten Schritt wird die OH-Gruppe unter Abspaltung des Protons und eines weiteren Elektrons erneut oxidiert, sodass einzelne Sauerstoffatome an der Oberfläche adsorbiert sind. Aus zwei adsorbierten Sauerstoffatomen bildet sich im vierten Schritt ein Sauerstoffmolekül, das die Oberfläche verlässt und das aktive Zentrum S im Ausgangszustand zurücklässt. [16]

2.2.3 Einfluss der OER auf die Elektrodenoberfläche

Der vorgestellte verallgemeinerte Ablauf der Sauerstoffentwicklung zeigt, dass sich sauerstoffentwickelnde Metalloberflächen während der OER verändern. Die Adsorption der sauerstoffhaltigen Zwischenprodukte an der Elektrodenoberfläche läuft unter Erhöhung der Oxidationsstufe der Metallatome an der Oberfläche ab [16]. Nach

abgeschlossener Oxidation der Sauerstoffspezies erfolgt die Sauerstofffreisetzung dementsprechend unter Reduktion der erhöhten Oxidationsstufe der Metallatome in ihren Ausgangszustand [26]. Aufgrund der stetigen Veränderung der Oberfläche während der Sauerstoffentwicklung ergibt sich die Notwendigkeit, die Elektrodenoberfläche vor der elektrochemischen Charakterisierung zu konditionieren. Diese Konditionierung dient zur Ausbildung einer zeitlich konstanten Oxidschicht und somit zum Erhalt zeitlich stabiler Messwerte [16]. Der Zusammenhang aus Sauerstoffentwicklung und Oxidation der Oberfläche dient im nächsten Abschnitt 2.3 als Hilfe zur Auswahl geeigneter Katalysatormaterialien.

2.3 Aktivkomponenten für die Sauerstoffentwicklung im sauren Medium

In der Elektrodenschicht steht der Katalysator gemäß Abschnitt 2.1 in direktem Kontakt mit dem sauren Ionomer Nafion. Die Gasentwicklung in der PEM-Elektrolyse findet daher in saurer Umgebung statt, sodass als Katalysatoren nur Materialien mit ausreichender Stabilität im sauren Milieu verwendet werden können.

Aus dem vorherigen Abschnitt 2.2.3 geht hervor, dass sich die Oxidationsstufen von sauerstoffentwickelnden Oberflächen während der Sauerstoffentwicklung verändern. Dieser Zusammenhang ist in sogenannten Vulkankurven veranschaulicht. Gemäß Trasatti [27] wird hierbei die Überspannung η nach oben abnehmend gegen die Übergangsenthalpie des Elektrodenmaterials von einer niedrigeren zur höheren Oxidationsstufe aufgetragen. Je niedriger η , desto höher die katalytische Aktivität. Abbildung 2.3 zeigt die Vulkankurve für die Sauerstoffentwicklung in saurem Medium.

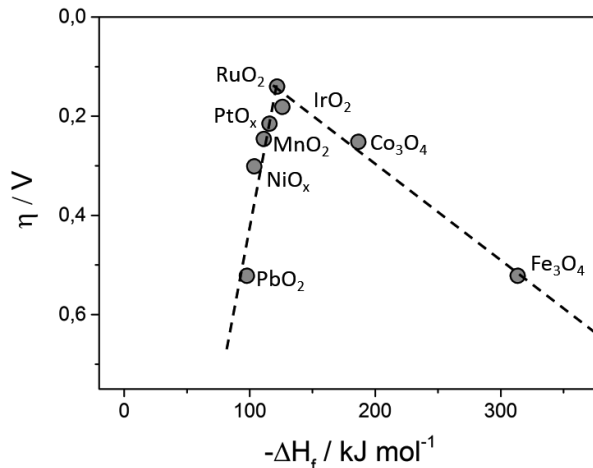


Abbildung 2.3: Vulkankurve der aktivsten Elektrodenmaterialien für die OER (adaptiert nach [27]).

Es ergibt sich ein Maximum der Aktivität für mittlere Übergangsenthalpien. Materialien links vom Maximum weisen eine zu schwache Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche auf und zeigen daher eine niedrige Aktivität. Materialien rechts vom Maximum binden den entstehenden Sauerstoff zu stark und zeigen deshalb ebenfalls hohe Überspannungen für die Sauerstoffentwicklung. Die höchsten Aktivitäten für die OER werden für die beiden Materialien RuO_2 und IrO_2 gefunden. Diese adsorbieren die sauerstoffhaltigen Zwischenstufen genau im richtigen Maße. Die Zwischenstufen werden einerseits ausreichend stark adsorbiert um einen zügigen Ladungsdurchtritt zu ermöglichen. Andererseits werden die Zwischenstufen nicht zu stark adsorbiert und somit eine Weiterreaktion und schließlich die Sauerstofffreisetzung ermöglicht.

Das aktivste Material RuO_2 korrodiert während der Sauerstoffentwicklung in saurem Elektrolyt unter Bildung von RuO_4 oder H_2RuO_5 [28, 29]. IrO_2 weist eine deutlich niedrigere Auflösungsrate auf [30, 31] und stellt daher von den im sauren Medium einsetzbaren Katalysatormaterialien den besten Kompromiss aus Aktivität und Stabilität dar [32]. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit Iridium als Aktivkomponente verwendet. Auf dieses Katalysatormaterial wird im Folgenden weiter eingegangen.

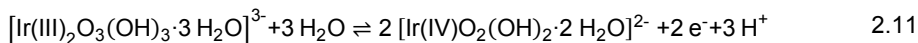
2.4 Iridiumbasierte Katalysatorsysteme für die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Iridium zählt zu den Elementen der Platingruppenmetalle (PGM). Sein stabiles Oxid IrO_2 ist eines der wenigen Oxide, die eine metallische elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Diese beträgt für einkristallines IrO_2 bei 300 K $20,4 \text{ kS cm}^{-1}$ [33]. Diese Leitfähigkeit resultiert laut Gottesfeld [34] aus dem teilgefüllten Band, das aus der Wechselwirkung der metallischen d-Elektronen des Iridiums mit dem antibindenden π -Orbital des Sauerstoffs entsteht. Im Gegensatz zu der hohen Leitfähigkeit des einkristallinen IrO_2 ist die elektrische Leitfähigkeit von IrO_2 Nanopartikeln mit $4,9 \text{ S cm}^{-1}$ [35] bis $64,2 \text{ S cm}^{-1}$ [36] aufgrund der Übergangswiderstände zwischen den Partikeln um etwa drei Größenordnungen geringer. In der PEM-Elektrolyse wird Iridium in Form von Partikeln eingesetzt, die sich aufgrund des Polymerelektrolyten in saurer Umgebung befinden. Im Kontakt mit diesem sauren Elektrolyten verändern sich Iridiumoberflächen potentialabhängig und weisen eine Pseudokapazität auf, anhand der ihre elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmt werden kann. Die Pseudokapazität und die Potentialabhängigkeit der Struktur von Iridiumoberflächen sind für die Charakterisierung von Iridiumkatalysatoren in den Abschnitten 3.1 und 5.3.2 relevant und werden im Folgenden vorgestellt.

2.4.1 Pseudokapazität von Iridiumoberflächen

Wird das Potential an einer Iridiumelektrode durch Zyklieren verändert, so läuft bei einem Potential von etwa 0,98 V die Umwandlung der Oxidationsstufe von Ir(III) zu Ir(IV) ab [37]. Über diese Redoxumwandlung kann die Iridiumoberfläche Ladungen mit dem

Elektrolyten austauschen und speichern. Für die damit verbundene Pseudokapazität wurde von Burke et al. [37] ein Modell zur Ladungsspeicherung an Iridiumelektroden veröffentlicht. Dieses ist in Gleichung 2.11 adaptiert nach [37] dargestellt.



Das dreiwertige Iridium ist zu Beginn in einer amorphen wässrigen Oxid-Hydroxid-Schicht eingebaut. Beim Redoxpotential von etwa 0,98 V¹ erhöht sich die Oxidationsstufe des Iridiums auf +IV. Der damit verbundene Elektronentransfer ist im äußeren Stromkreis messbar [37]. Zur Gewährleistung der Ladungsneutralität der Schicht werden Wassermoleküle in die Oxidschicht eingebaut und Protonen abgespalten [37]. Nach dem Redoxprozess unterscheidet sich die Atomanordnung der Oberflächenschicht somit in Art und Zusammensetzung von der vorherigen deutlich. Die Pseudokapazität der Iridiumoberfläche ist dabei jedoch abhängig davon, in welchem Potentialbereich die Elektrode im Vorhinein betrieben wurde.

2.4.2 Potentialabhängigkeit der Struktur von Iridiumoberflächen

Beim Zyklieren des Elektrodenpotentials zwischen 0,4 V und 1,3 V bildet sich auf metallischem Iridium eine dünne Oxidschicht aus. Deren Dicke beträgt sowohl bei wiederholtem Zyklieren als auch bei konstanten Potentialen von größer als 1,4 V etwa eine Monolage [38]. Dieses anodisch gewachsene Oxid-Hydroxid ist amorph, weist eine hohe Defektkonzentration auf und ist stark wasserhaltig [37, 39]. Seine Dichte ist mit 2,0 g cm⁻³ deutlich niedriger als diejenige von wasserfreiem, thermisch entstandenem IrO₂ mit 11,68 g cm⁻³ [37].

Wird bei der Zyklierung von metallischem Iridium das Zyklierintervall auf < 0,2 V und > 1,4 V erweitert, wächst die Dicke der gebildeten Oxidschicht mit jedem Zyklus weiter an [38]. Es entstehen dadurch dicke, anodisch gewachsene Oxid-Hydroxidschichten, die in der Literatur mit AIROFs bezeichnet werden (engl. *anodic iridium oxide films*) [40]. Die elektrische Leitfähigkeit dieser dicken Oxidschichten wird dabei stark durch das angelegte Potential beeinflusst. Sie beträgt bei Potentialen von < 0,2 V etwa 0,01 S cm⁻¹ und steigt bei 0,8 V auf bis zu 100 S cm⁻¹ an [41]. Conway et al. [42] erklären die Dickenzunahme der AIROFs mit zunehmender Zyklenzahl durch die potentialabhängigen Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit. Bei hohen Potentialen ist die Oxidschicht aufgrund der hohen Leitfähigkeit aktiv und wird bei jeder erneuten anodischen Polarisation weiter oxidiert und somit dicker. Bei niedrigen Potentialen ist die Oxidschicht aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit jedoch nicht vollständig elektrisch kontaktiert und wird somit während der kathodischen Polarisation nur teilweise wieder zurück reduziert. Mit jedem Zyklus wächst die Schichtdicke somit an. Mit zunehmender

¹ Das exakte Peakpotential ist dabei abhängig von der Dicke der vorhandenen Oxidschicht und von der Vorschubgeschwindigkeit [37].

Schichtdicke steigt auch die elektrische Ladung, die durch die Redoxübergänge in der Schicht aufgenommen werden kann und somit steigt die Schichtkapazität [39, 43]. Die durch das Zyklieren im erweiterten Potentialbereich entstehenden AIROFs können durch eine konstante Polarisation der Elektrode bei Potentialen von $> 1,55$ V wieder vollständig abgebaut werden. Die ursprüngliche, dünne Oxidschicht ist dann wieder hergestellt [44]. Die Reduktion der Oxidschichtdicke wird mit dem Redoxübergang $\text{IrO}_2/\text{IrO}_4^{2-}$ bei 1,61 V und $\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{IrO}_4^{2-}$ bei 1,68 V korreliert [45]. Mit der Oxidschichtdicke variiert auch die katalytische Aktivität der Oberfläche für die OER.

Iridiumoberflächen mit AIROF weisen relativ zu reinem Iridium einen etwa zwei- [40] bis zehnfach [39] höheren Sauerstoffentwicklungsstrom auf. Dieser fällt jedoch durch den Abbau der AIROF bei 1,85 V(RHE) nach etwa 20 min auf den Wert der reinen Iridiumoberfläche ab, was in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Im Langzeitbetrieb bei kontinuierlich hohen Potentialen liegen dicke Oxidschichten daher nicht vor.

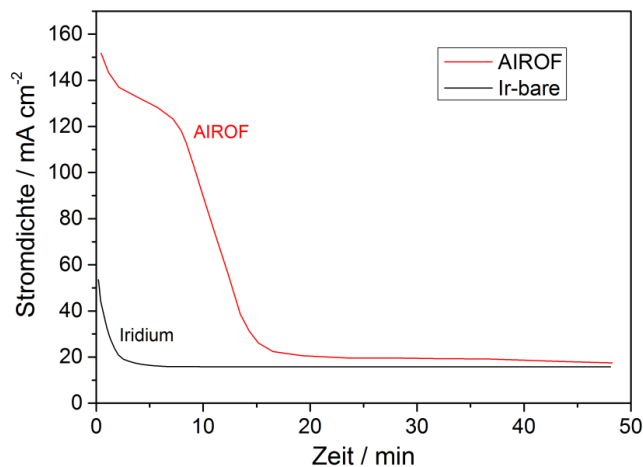


Abbildung 2.4: Zeitverhalten der Sauerstoffentwicklungsströme von reinem Iridium und einer durch Zyklieren gewachsenen Iridiumoxidschicht (AIROF). Nach [40].

Es kann somit festgehalten werden, dass metallisches Iridium mit einer amorphen Hydroxidschicht überzogen ist. Deren Dicke ist dünn, wenn das Elektrodenpotential zwischen 0,4 und 1,3 V(RHE) zyklisiert wird. Ein Zyklieren des Potentials im erweiterten Potentialbereich führt zu dickeren Oxid-Hydroxidschichten (AIROFs), die verglichen mit den dünnen Oxidschichten eine höhere Aktivität für die Sauerstoffentwicklung aufweisen. Eine konstante Polarisation von $> 1,55$ V reduziert die Oxidschichtdicke wieder. Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen für die Durchführung der vorliegenden Arbeit:

- Elektrolyseur: Eventuell vorhandene dicke Oxidschichten können reduziert werden. Wenn das Potential der Anode im Elektrolysebetrieb 1,55 V überschreitet, wird eine eventuell auf dem Iridiumkatalysator vorhandene anodisch gewachsene

Oxidschicht entfernt. Dies könnte im Zellbetrieb zu einer Verschlechterung der Zelleistung führen.

- Charakterisierung: Keine Konditionierung im erweiterten Potentialbereich. Für die Charakterisierung von Iridiumkatalysatoren sollte zur Konditionierung der Katalysatorproben nicht der erweiterte Potentialbereich verwendet werden. Dieser führt zum Aufbau von Oxidschichten, die im späteren Elektrolysebetrieb aufgrund der konstanten Polarisation von $> 1,55$ V nicht vorliegen werden.

Neben den anodisch gewachsenen Oxiden (AIROFs) werden in der Literatur thermische Oxide untersucht, die sich durch einen hohen Kristallisationsgrad auszeichnen. Abbildung 2.5 zeigt vergleichend die Zyklovoltammogramme von thermischem IrO_2 (durchgezogene Linie) und von AIROF (gestrichelte Linie). Eine AIROF Probe zeigt einen reversiblen Hauptpeak bei etwa 0,9 V, der dem Redoxvorgang Ir(III)-Ir(IV) zugeordnet wird [39]. Ein weiterer Peak bei 1,2 bis 1,3 V entsteht durch die Redoxübergänge $\text{Ir(IV)-Ir(V)-Ir(VI)}$ [46]. Im kathodischen Ast weisen beide Redoxreaktionen jeweils einen kathodischen Peak auf. Ein anodischer Vorpeak tritt bei etwa 0,66 bis 0,74 V auf. Seine Intensität nimmt zu, je länger die Probe vor der Zyklierung bei negativen Potentialen, beispielsweise -0,24 V, gehalten wird und je dicker die Oxidschicht ist [46, 47]. Mit ansteigender Vorschubgeschwindigkeit verschiebt seine Peaklage zudem zu höheren Potentialen, sodass sie mit dem Peak bei 0,9 V zusammenfallen kann.

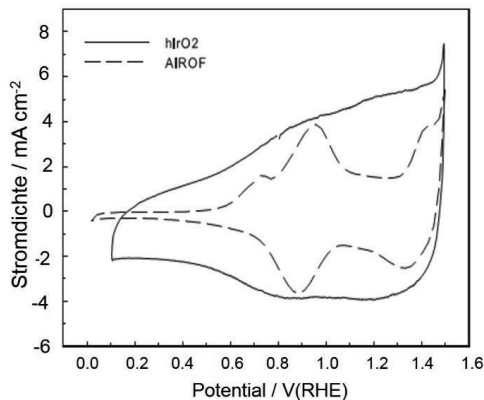


Abbildung 2.5: Zyklovoltammogramme von thermischem IrO_2 (durchgezogene Linie) und von anodisch gewachsenem IrO_2 (gestrichelte Linie) (nach [48]).

Das thermische IrO_2 zeigt hingegen keinerlei auswertbaren Peaks. Diese Form des Zyklovoltammogramms erklärt Conway [49] für RuO_2 als die Überlagerung der Redoxreaktionen der Einzelpeaks [49]. Diese Erklärung wird auch für Iridium diskutiert. Pickup et al. [50] beschreiben dabei das CV von Iridiumoxid als „wellig“ und merken an, dass der Hauptredoxpeak der Oxidationsstufen $+III/+IV$ mit 300 mV eine stark vergrößerte Halbwertsbreite relativ zum theoretischen Wert von 91 mV aufweist. Diese Verbreiterung wird durch die Überlagerung der Redoxprozesse $+III/+IV$ und $+IV/+V/+VI$ erklärt. Elzanowska et al. [46] vermuten, dass eine solche Überlagerung durch die

beschleunigte Oxidation von Ir(III)-Ionen durch bereits vorhandene Ir(V)- und Ir(VI)-Ionen begründet sein kann. Dieser Erklärung zufolge laufen Redoxprozesse nicht an allen Iridiumatomen in der Oxidschicht gleichzeitig ab. Die Elektronenleitung innerhalb der Schicht kann über einen Hopping-Mechanismus ablaufen, der aufgrund von ungleichmäßiger Oxidation und durch Umordnungen der Schicht an einigen Stellen erschwert sein kann [50]. Die Präsenz höherer Oxidationsstufen kann jedoch hierbei eine vollständige Oxidation der verbliebenen Ir(III)-Zentren vermitteln und somit eine Überlagerung der Potentialbereiche der Redoxreaktionen bewirken [50]. Bezüglich der Aktivität für die Sauerstoffentwicklung haben Reier et al. [51] beobachtet, dass die Überspannung zur Sauerstoffentwicklung bei Iridiumoxid mit hohem amorphen Anteil um etwa 50 mV niedriger ist als bei hohem Kristallisationsgrad.

2.4.3 Ablauf der Sauerstoffentwicklung an Iridiumelektroden

Kötz et al. [52] haben grundlegend zum Verständnis des Mechanismus der Sauerstoffentwicklung an Iridiumoberflächen beigetragen. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnten sie die Oberflächenzustände des Iridiumkatalysators während der Sauerstoffentwicklung beschreiben. Der generelle Ablauf ist konsistent mit dem in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen „electrochemical oxide path“ und ist in Abbildung 2.6 gezeigt.

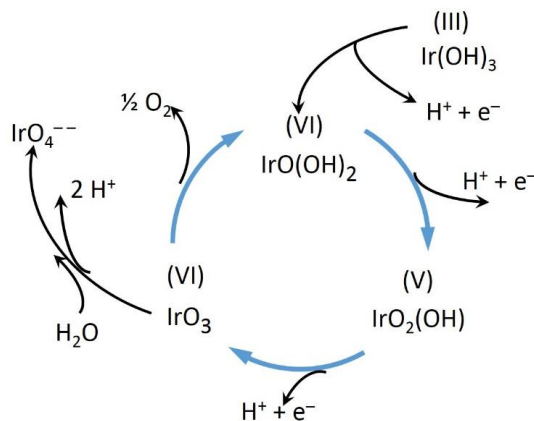


Abbildung 2.6: Modell der Ladungsspeicherung und der Sauerstoffentwicklung an Iridiumelektroden (adaptiert nach [52]).

Zu Beginn der Reaktion weist der Katalysator eine Iridium(III)-hydroxid-Oberfläche auf, die zunächst unter Deprotonierung in die Oxidationsstufe +IV überführt wird. Erst von diesem Zustand aus kann ein kontinuierlicher Prozess der Sauerstoffentwicklung ablaufen. Dabei wird die Oxidationsstufe des Iridiums unter zwei weiteren Deprotonierungsschritten von +IV auf +VI erhöht. Das Mengenverhältnis von Sauerstoff- zu Iridiumatomen bleibt dabei konstant. Es nimmt jedoch die Bindungsenergie der Iridium-Sauerstoff-Bindung zu, sodass sie einen stärker oxidischen Charakter aufweist.

Im letzten Schritt wird ein Sauerstoffmolekül aus dem IrO_3 abgespalten und die Katalysatoroberfläche kehrt unter Aufnahme eines Wassermoleküls wieder in die Oxidationsstufe +IV zurück [52]. Die Autoren merken an, dass die Oxidationsstufe (+VI) auch in Lösung gehen kann, untersuchen dies jedoch nicht genauer. Dieses Modell konnte von Casalongue et al. [53] für Iridiumoxid-Nanopartikel durch neue in operando Messungen an PEM-Elektrolysezellen bei einem Anodenpotential von 1,6 V bestätigt werden. Die Autoren haben mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Umgebungsdruck belegt, dass die Iridiumoberfläche während der Sauerstoffentwicklung sowohl oxidische als auch hydroxidische Spezies aufweist. Dabei ändert sich die Oxidationsstufe des Iridiums, wobei die Oxidationsstufe +V eine Schlüsselrolle spielt.

2.4.4 Katalysatoren mit reduziertem Iridiumgehalt

Verschiedene Ansätze werden verfolgt, um den Iridiumgehalt von Katalysatorsystemen zu reduzieren. Zur Übersicht wurde in Abbildung 2.7 ein Baumdiagramm über die am häufigsten durchgeführten Ansätze erstellt. In die Erstellung des Diagramms sind die in Abschnitt 2.4.4 verwendeten Literaturstellen eingeflossen. Der grün hervorgehobene Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit verfolgt.

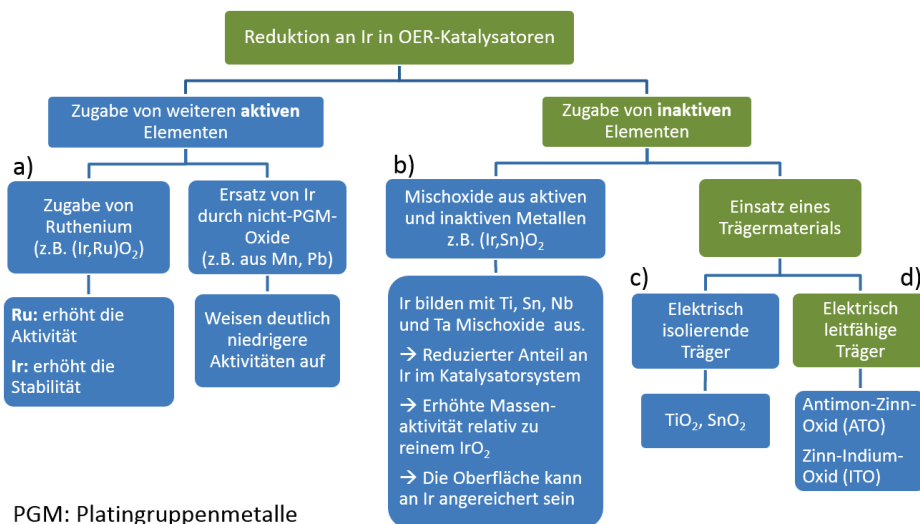


Abbildung 2.7: Publierte Wege zur Reduktion von Iridium in OER-Katalysatoren. Die grün markierte Route wird in der vorliegenden Arbeit verfolgt.

Die Publikationen auf diesem Gebiet können in zwei Arbeitsansätze eingeteilt werden. Im linken Ast des Baumdiagramms wird Iridium teilweise oder ganz durch zusätzliche aktive Elemente ersetzt. Die Substitution von Iridium durch Ruthenium führt zur Erhöhung der Katalysatoraktivität und ist als das am meisten untersuchte Konzept im Unterpunkt a) diskutiert. Der rechte Ast des Baumdiagramms fasst die Entwicklungsansätze für die Substitution von Iridium durch inaktive Elemente zusammen. Im Unterpunkt b) werden

hierbei Mischoxide vorgestellt. Ein weiterer vielversprechender Ansatz stellt die bessere Verteilung der Aktivkomponente auf einem Trägermaterial dar. Hier wird Iridium in Partikelform auf einem Trägermaterial verteilt. Dieser Ansatz ist in Unterpunkt c) für elektrisch isolierende Träger und in Unterpunkt d) für elektrisch leitfähige Träger diskutiert. Leitfähige Träger, wie beispielsweise Kohlenstoff, werden in der Brennstoffzellentechnik bereits erfolgreich zur Herstellung von Katalysatorsystemen mit hohen Aktivoberflächen eingesetzt [54].

a) Zugabe von Ruthenium

Die Überspannung der Sauerstoffentwicklung an iridiumbasierten Katalysatoren kann durch die Zugabe von Ruthenium reduziert werden [27, 55 bis 60]. Für die Mischoxide $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ in 1 N H_2SO_4 fällt das Elektrodenpotential bei $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ annähernd linear mit x ab [58]. Es bewegt sich dabei zwischen dem von IrO_2 mit $1,444 \text{ V(RHE)}$ und dem von RuO_2 mit $1,394 \text{ V(RHE)}$ [58]. Die Rutheniumzugabe führt allerdings gleichzeitig zu einer verringerten Langzeitstabilität der Katalysatoren im Vergleich zu reinem IrO_2 [58]. So liegt die Korrosionsrate dieser Mischoxide etwa vier Mal so hoch wie diejenige von IrO_2 [58, 61], während die Korrosionsrate von reinem RuO_2 unter denselben Bedingungen etwa um den Faktor 100 höher liegt als die von IrO_2 [58].

b) Mischoxide aus aktiven und inaktiven Metallen

Iridium wurde durch kostengünstige, inaktive Elemente bereits teilweise substituiert. Bei Mischoxiden aus Zinn und Iridium wird dabei eine Anreicherung von Iridium an der Oberfläche beobachtet. De Pauli et al. [62] zeigten, dass die Oberfläche von Mischoxiden aus IrO_2 und SnO_2 auf einer Titanplatte ab einem Anteil von 10 Gew.-% Ir bereits fast vollständig aus IrO_2 besteht. Leider haben die Autoren jedoch keine Daten zur Sauerstoffentwicklung vorgestellt. Marshall et al. [63] fanden für Anodenkatalysatoren aus Iridium- und Zinnoxid heraus, dass die Zellspannung von Einzelzellen bei 1 A cm^{-2} mit steigendem Zinnanteil im Anodenkatalysator ansteigt. Die Autoren vermuten in einer späteren Studie, dass dieser Effekt durch eine niedrigere ohmsche Leitfähigkeit der anodischen Elektrodenschicht erklärt werden könnte [64]. In weiteren Studien wurde beobachtet, dass eine teilweise Substitution von Iridium durch Zinn und ebenfalls durch Niob zu leistungsfähigen Katalysatoren führt [65, 66]. Diese Katalysatorsysteme mit reduziertem Iridiumgehalt weisen im Vergleich zur Referenzprobe aus reinem IrO_2 einen höheren Sauerstoffentwicklungsstrom auf, sofern dieser auf die Masse an vorhandenem Iridium normiert wird [65, 66]. Die veröffentlichten Daten zeigen jedoch, dass der absolute Sauerstoffentwicklungsstrom durch die Verwendung der inaktiven Elemente nicht beeinflusst wird. Dies legt den Schluss nahe, dass die Katalysatorausnutzung beim verwendeten reinen IrO_2 nicht vollständig ist und wirft die Frage auf, ob mit reduziertem Einsatz an reinem IrO_2 ebenfalls eine erhöhte massenbezogene Sauerstoffentwicklung erreicht werden könnte. Dieser Vergleich ist in der Literatur jedoch nicht üblich. Die Studie von Kadakia et al. [66] überprüfte zusätzlich zur Aktivität auch die Langzeitstabilität ihrer Mischoxide, bestehend aus den Metallen Ir, Nb und Sn auf Titanfolie. Sie berichten von verbesserten Langzeitstabilitäten verglichen mit reinem IrO_2 .

Im Test über zwei Tage beobachten sie für ein Mischoxid aus 40 mol-% Iridium in 1 M H_2SO_4 eine verbesserte Langzeitstabilität im Vergleich zu reinem IrO_2 . Ohne, dass die Autoren darauf eingehen, legen die veröffentlichten Daten jedoch den Schluss nahe, dass die Leistung der reinen IrO_2 Referenzprobe ab der Hälfte des Testzeitraums ebenfalls konstant bleibt.

c) Einsatz eines elektrisch isolierenden Trägers

Um die Aktivkomponente im Anodenkatalysator besser zu dispergieren, wurde TiO_2 als Trägermaterial eingesetzt [67]. Fuentes et al. [67] haben Partikel aus einer Legierung aus Ir und Ru im Verhältnis 1:1 hergestellt. Sie berichten eine Steigerung der Massenaktivität um 53 % von 189 auf 289 $\text{A g}_{\text{Ir}}^{-1}$ für den Fall, dass diese Partikel zusätzlich auf TiO_2 geträgert sind (60 Gew.-% Aktivkomponente im Katalysatorsystem). Auf dem Träger liegen die Partikel der Aktivkomponente gut dispergiert vor, während sie ohne Träger zu großen Agglomeraten verbunden sind. Die Autoren erklären die höhere Aktivität des geträgerten Katalysators mit dem geringeren Grad an Agglomeration der Aktivkomponente im Vergleich zum ungeträgerten Aktivmaterial. Weiterführende Informationen über die Auswirkung von TiO_2 Trägerpartikeln wurden von Mazur et al. [36] erarbeitet. Die Autoren haben IrO_2 Partikel auf TiO_2 hergestellt und bei gleichem Anteil an IrO_2 die Größe der TiO_2 Partikel variiert. Die Leitfähigkeit von ungeträgertem IrO_2 ist dabei mit $64,2 \text{ S cm}^{-1}$ am höchsten. Mit zunehmender Größe der nichtleitenden Trägerpartikel sinkt die Leitfähigkeit der Katalysatorsysteme bis auf $0,7 \text{ S cm}^{-1}$ ab. Laut der Studie steigt mit der Größe der Trägerpartikel auch der Abstand zwischen den IrO_2 Partikeln während die Anzahl an elektrisch leitfähigen Pfaden innerhalb des Katalysators durch Perkolation der IrO_2 Partikel abnimmt. Die Perkolation beschreibt dabei die Ausbildung von zusammenhängenden Pfaden durch Kontakt der Partikel. Als Ergebnis dieser Studie zeigten Katalysatorsysteme mit kleinen spezifischen Oberflächen des Supportmaterials die höchsten Aktivitäten auf, weil bei diesen die elektrische Leitfähigkeit durch die perkolierten IrO_2 -Pfade höher ist.

d) Einsatz eines elektrisch leitfähigen Trägers

Als ein Nachteil beim Einsatz von elektrisch isolierenden Trägermaterialien wurde die Tatsache identifiziert, dass nur diejenigen Edelmetallpartikel aktiv sind, die auch in einem Perkolationspfad eingebunden sind. Die Anzahl aktiver Partikel kann daher durch einen elektrisch leitfähigen Träger erhöht werden. Zinnoxid wurde schon in Unterpunkt b) zur Bildung von Mischoxiden mit IrO_2 eingesetzt [62, 68]. Seine elektrische Leitfähigkeit ist jedoch um vier bis fünf Größenordnungen niedriger als die von Kohlenstoff (Tabelle 2.2). Aufgrund der Kohlenstoffkorrosion bei Potentialen oberhalb von 0,2 V [69] besteht jedoch in der Elektrolyseanwendung nicht die Möglichkeit, Kohlenstoff als Trägermaterial einzusetzen.

Tabelle 2.2: Elektrische Leitfähigkeiten von Trägermaterialien.

| Material | Leitfähigkeit in S cm^{-1} | Literaturstelle |
|----------------|--|---------------------------------|
| Vulcan XC72 | 21,6 | [70](SI, supporting infomation) |
| IrO_2 | 8,75 | [71] |
| SnO_2 | 0,00017 – 0,0023 | [70](SI) – [71] |
| ATO | 0,0043 – 0,295 – 0,83 | [72] – [70](SI) – [71] |
| TiO_2 | $2,6 \cdot 10^{-6}$ | [72] |

Ein häufig eingesetztes Trägermaterial, das im Potentialbereich der PEM-Elektrolyse stabil ist, stellt Antimon dotiertes Zinnoxid (ATO, *engl.: antimone doped tin oxide*) dar. Es weist eine um zwei Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit auf als undotiertes Zinnoxid (0,83 vs. 0,0023 S cm^{-1} bei 25 °C [71]). Die elektrische Leitfähigkeit von ATO liegt damit jedoch etwa eine Größenordnung unter derjenigen von reinem IrO_2 mit 8,75 S cm^{-1} [71]. Die Leitfähigkeit von Vulcan Ruß liegt mit 21,6 S cm^{-1} am höchsten [71]. Die Leitfähigkeit von ATO variiert abhängig vom Dotierungsgrad und den Messbedingungen und weist in einer anderen Literaturstelle einen um zwei Größenordnungen niedrigeren Wert von 0,0043 S cm^{-1} auf. In allen Fällen liegt die elektrische Leitfähigkeit von ATO damit unter derjenigen von IrO_2 , aber etwa drei Größenordnungen höher als die Leitfähigkeit von TiO_2 ($2,6 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [72]), dessen Einsatz als Träger in Abschnitt 2.4.4 c) besprochen wurde.

Bei der Verwendung von ATO als Träger können Katalysatoren mit hoher Leistungsfähigkeit erhalten werden. Die Iridiumpartikel weisen dabei häufig einen kleinen Durchmesser von 2 – 3 nm auf, während die ATO Trägerpartikel bis zu 50 nm groß sind [73]. Die elektrische Leitfähigkeit des entstehenden Katalysatorsystems aus Iridium und ATO ist stark abhängig von der Iridiumbeladung. Puthiyapura et al. [35] beobachten zwischen 0 und 60 mol-% IrO_2 auf ATO einen Anstieg der Katalysatorleitfähigkeit um drei Größenordnungen von 0,0043 auf 1,4 S cm^{-1} . Eine weitere Erhöhung des IrO_2 Anteils auf 100 % führte lediglich zu einer weiteren Verbesserung der Leitfähigkeit um den Faktor drei auf 4,9 S cm^{-1} . Die Autoren schlussfolgern daraus, dass ab Beladungen von 60 mol-% IrO_2 die elektrische Leitfähigkeit der geträgerten Katalysatorsysteme hauptsächlich durch die leitfähigen Pfade aus IrO_2 bestimmt wird und weniger durch das Trägermaterial an sich. Die Autoren erreichen ihre besten absoluten Zelleistungen für Anoden aus ungeträgertem IrO_2 . Nach Normierung auf die Menge an eingesetztem IrO_2 hingegen zeigen Anoden aus 60 mol-% IrO_2 eine bessere massenbezogene Zellstromdichte als diejenigen aus reinem IrO_2 . In ihrer vorherigen Publikation haben Puthiyapura et al. [72] bereits TiO_2 als Trägermaterial eingesetzt und darauf ebenfalls 60 mol-% IrO_2 synthetisiert.

Es ist nun interessant, die beiden Katalysatorsysteme der Arbeiten von Puthiyapura et al. [35, 72] zu vergleichen. Im ersten Fall wurde TiO_2 und im zweiten Fall ATO als Träger

eingesetzt. Sowohl die Größen der IrO_2 Partikel, als auch die Größen der Trägerpartikel stimmen dabei überein. Beide Katalysatorsysteme liefern in situ als Anode bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} ähnliche Zellspannungen ($1,78 \text{ V}$ bei TiO_2 und $1,80 \text{ V}$ bei ATO), obwohl die Leitfähigkeit der verwendeten TiO_2 Partikel mit $2,61 \mu\text{S cm}^{-1}$ etwa drei Größenordnungen unter derjenigen der ATO Partikel mit $4,3 \text{ mS cm}^{-1}$ liegt. Aus dem Vergleich der beiden Arbeiten geht hervor, dass die Leitfähigkeit des Trägers bei Beladungen von 60 Gew.-% IrO_2 tatsächlich keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des gesamten Katalysatorsystems hat, solange sie mindestens drei Größenordnungen unter derjenigen des reinen IrO_2 liegt.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Puthiyapura et al. fanden Xu et al. [71] sehr wohl einen Unterschied zwischen Trägern mit hoher und mit niedriger Leitfähigkeit. In ihrer Studie weisen Katalysatorsysteme bestehend aus IrO_2 auf ATO im Vergleich zu IrO_2 auf SnO_2 sowohl höhere elektrochemisch aktive Iridiumoberflächen als auch eine niedrigere Tafelsteigung sowie niedrigere Zellspannungen bei konstanter Stromdichte auf. Diese Verbesserung wird von den Autoren durch eine höhere Anzahl an aktiven Zentren aufgrund verbesserter Dispersion auf dem Träger begründet. Zur selben Erkenntnis gelangen auch Marshall et al. [59] für ihre $(\text{Ir,Ru})\text{O}_2$ Partikel auf ATO. Die IrO_2 - RuO_2 Aktivkomponenten weisen eine amorphe Struktur auf und liegen in Form von Clustern unterschiedlicher Größe auf dem ATO vor. Durch den Einsatz des ATO-Trägers werden mit einer 4 bis 28-fach geringeren Menge an Aktivkomponente bei 1 mA cm^{-2} ähnliche Potentiale erreicht wie ohne den Träger. Dass der Träger zu größeren Abständen der Aktivpartikel führt und diese großflächigere Verteilung für die verbesserte Katalysatorausnutzung verantwortlich ist, vermuten auch Scott et al. [74]. Die Autoren haben RuO_2 auf ATO hergestellt und sehen ebenfalls einzelne RuO_2 -Partikel auf dem Trägermaterial, während sie ohne Trägermaterial große Agglomerate von RuO_2 -Partikeln sehen. Leider fehlt in dieser Studie ein Vergleich der voltammetrischen Ladung Q um die vorhandene Oberfläche zu vergleichen.

Die vorgestellten Studien zeigen, dass beim Einsatz von ATO als elektrisch leitfähiger Träger die Abstände der aktiven Partikel erhöht werden können und es dadurch zu einer verbesserten Katalysatorausnutzung kommen kann. Dadurch kann der Anteil an Iridium im Katalysatorsystem reduziert werden. Katalysatorsysteme mit ATO als Trägermaterial und iridiumbasierter Aktivkomponente wird auch in der hier vorliegenden Arbeit verfolgt. Dieser Pfad ist in Abbildung 2.7 grün hervorgehoben.

2.5 Degradation in der PEM-Elektrolyse

An die Langzeitstabilität der PEM-Elektrolyse werden hohe Anforderungen gestellt. PEM-Elektrolyseure sollen Gesamtlaufzeiten von 40.000 h erreichen. Eine Charakterisierung und Optimierung der Elektrolysezellen ist daher nicht nur in Bezug auf ihre Effizienz, sondern auch bezüglich ihrer Langzeitstabilität nötig. Die Langzeitstabilität wird meist bei konstanter Stromdichte anhand der Änderung der Zellspannung in Abhängigkeit der Betriebsdauer bewertet. Die hierdurch aus der Zellspannung ermittelte Alterungsrate wird in der Einheit $\mu\text{V h}^{-1}$ angegeben. Die Zellspannung selbst wird gemäß Gleichung 2.4 von allen Zellkomponenten beeinflusst und lässt daher nur bedingt Aufschluss über die auftretenden Degradationsphänomene zu. Die in der PEM-Elektrolyse auftretenden Degradationsmechanismen sind bisher nicht vollständig bekannt und nur teilweise lokalisiert.

In diesem Abschnitt werden die in der Literatur bekannten Degradationsphänomene sowie die erreichten Langzeitstabilitäten vorgestellt und diskutiert. Grundlegende Unterschiede sind dabei zwischen den veröffentlichten Daten von kommerziellen Herstellern und denen von Forschungseinrichtungen zu finden. Die Elektrolysestacks und -zellen von kommerziellen Elektrolyseurherstellern weisen oft sehr niedrige Alterungsraten auf. Die dazugehörigen Versuchsprotokolle und die verwendeten Materialien sind jedoch aufgrund des kommerziellen Interesses nur lückenhaft beschrieben. Daher können aus diesen Daten häufig keine Rückschlüsse auf die auftretenden Degradationsmechanismen oder auf das Vorgehen zu deren Vermeidung gezogen werden. Die veröffentlichten Untersuchungen kommerzieller Hersteller werden in Abschnitt 2.5.1 präsentiert, um daran den Stand der Technik zu dokumentieren. Im Gegensatz zu den Versuchen von kommerziellen Herstellern sind die Studien von wissenschaftlichen Forschungseinrichtungen umfassend dokumentiert. Die darin untersuchten Elektrolysezellen und -stacks weisen jedoch in Langzeituntersuchungen häufig deutlich höhere Alterungsraten und kürzere Laufzeiten auf. Die aus diesen Alterungstests hervorgehenden Degradationsmechanismen werden in den Abschnitten 2.5.2 bis 2.5.5 nach Mechanismus geordnet vorgestellt, um damit den Stand der Wissenschaft zu dokumentieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Durchführung von Langzeituntersuchungen an PEM-Elektrolysezellen am IEK-3 ein Langzeitteststand sowohl konzipiert als auch aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Ergebnisse der in diesem Abschnitt präsentierten Literaturrecherche sind in die Konzeption dieses Teststands sowie die Erstellung geeigneter Testprotokolle eingeflossen.

2.5.1 Stabilität kommerzieller PEM-Elektrolyse Stacks

Kommerzielle Elektrolyseure weisen in Langzeituntersuchungen geringere Alterungsraten bei gleichzeitig längeren Testzeiträumen auf als diejenigen von wissenschaftlichen Forschungseinrichtungen. Es muss jedoch davon ausgegangen

werden, dass ein kommerzielles Interesse hinter diesen Daten steckt und negative Ergebnisse nicht veröffentlicht werden. Bei der folgenden Zusammenfassung sind Zahlenwerte, die aus Diagrammen abgelesen wurden, mit einer Tilde (~) versehen.

Die Firma ITM POWER [75] hat das Langzeitverhalten ihrer Stacks durch das Aufzeichnen der Zellspannung bei zwei Stromdichten verglichen (keine Werte angegeben). Die Zelle mit der niedrigeren Stromdichte zeigt dabei über eine Dauer von 9000 h einen Anstieg der Zellspannung um etwa 30 mV (Startwert ~1,8 V). Die höhere Stromdichte führt innerhalb von 4000 h zu einem Anstieg um ~100 mV (Startwert ~2,1 V). Die höhere Stromdichte führt demnach zu einem stärkeren Anstieg der Zellspannung im Zeitverlauf. Ohne die Angabe der Stromdichte ist es jedoch nahezu unmöglich, die von ITM Power veröffentlichten Daten sinnvoll bezüglich der möglichen auftretenden Degradationsmechanismen zu bewerten.

Die Firma Hydrogenics [76] hingegen hat Vergleiche zwischen konstanten und dynamischen Betriebsbedingungen durchgeführt. Hierbei handelt es sich um den einzigen veröffentlichten Vergleich von konstanten mit definiert dynamischen Bedingungen. Leider sind jedoch keine Angaben zur CCM, Zellgröße oder der Betriebstemperatur gemacht worden. Aus den veröffentlichten Daten lassen sich folgende Alterungen ablesen:

- Bei einer konstanten Stromdichte von 2 A cm^{-2} fällt die Zellspannung zunächst innerhalb von ~12.000 h von ~2,05 V auf ~2,0 V ab und steigt danach bis ~25.000 h wieder auf ~2,05 V an.
- Im dynamischen Vergleichstest, bei dem die Stromdichte jeweils fünf Minuten lang bei 2 A cm^{-2} und fünf Minuten lang bei 0 A lag, fiel die Zellspannung über eine gesamte Laufzeit von ~1800 h von 2,04 auf 2,02 V ab.
- Bei 4 A cm^{-2} fällt die Zellspannung zunächst innerhalb von ~500 h von ~2,4 V auf ~2,1 V ab und steigt anschließend bis zur Laufzeit von ~1900 h auf ~2,3 V an.

Obwohl diese Daten nicht diskutiert werden, können daraus dennoch Informationen für die Auswertung von Alterungstests entnommen werden: i) Da sich die Zellspannung über den gesamten Testzeitraum nicht linear mit der Zeit verändert, ist eine abschnittsweise Betrachtung des Langzeitverlaufs angebracht. ii) Die Zellspannung fällt bei allen Zellen zunächst ab. Diese Abnahme dauert zwischen 500 h (hohe Stromdichte) und 12.000 h (niedrige Stromdichte) und beträgt zwischen 20 und 300 mV. iii) Im darauffolgenden Testzeitraum kann die Zellspannung wieder ansteigen. Bei höheren Stromdichten ist der Anstieg stärker ausgeprägt ($\sim 3,8 \mu\text{V h}^{-1}$ bei 2 A cm^{-2} und $\sim 142 \mu\text{V h}^{-1}$ bei 4 A cm^{-2}). Die Zellspannung erhöhte sich jedoch in keinem Fall über den Startwert bei Testbeginn. Falls bei diesen Untersuchungen alle übrigen Betriebsparameter wie die Zelltemperatur, die CCMs und der Zelldruck konstant gehalten wurden, deuten die Ergebnisse an, dass bei Stromdichten bis 2 A cm^{-2} hinsichtlich der Alterung kein Unterschied zwischen konstanten und dynamischen Betriebsbedingungen vorliegt. Bei einer erhöhten Stromdichte von 4 A cm^{-2} könnte die Alterung jedoch höher sein.

Die Firma Proton OnSite hat ebenfalls Alterungsraten veröffentlicht [6, 8]. Ein Stack aus dem Jahre 2003 wurde bei 50 °C, einem Druck von 13 barg und einer Stromdichte von 1,6 A cm⁻² für 60.000 h betrieben und zeigt ab einer Betriebsdauer von ~10.000 h eine Alterungsrate von 4 µV h⁻¹. Die Zellspannung lag zu Beginn des Tests bei ~1,9 V und nach 60.000 h bei ~2,3 V. Dieser Test stellt den längsten aller veröffentlichten Langzeittests dar. Ein Stack mit dem neueren Design aus dem Jahre 2005 weist bei 50 °C und 1,6 A cm⁻² nach einer anfänglichen Verbesserung der Zellspannung innerhalb der ersten 10.000 h eine konstante Zellspannung ohne Alterung auf [8]. Bei gründlichem Betrachten der vorgestellten Daten fällt auf, dass die Zellspannung gelegentlich hohe Schwankungen von bis zu ~150 mV aufweist. Eine Erklärung hierfür ist nicht angegeben. Zwei Stacks von Proton OnSite wurden für insgesamt 2000 h an einem nationalen Forschungsinstitut in den USA (NREL, National Renewable Energy Laboratory) getestet [77]. Die Forscher berichten, dass die Alterungsraten in den ersten 500 h anders sind als in den darauffolgenden 1500 h. Für die gesamte Zeit ergeben sich für beide Stacks eine Spannungsveränderung von 9,5 µV h⁻¹. Die bisher vorgestellten Daten lassen drei wichtige Schlussfolgerungen zu:

1. Niedrige Alterungsraten von < 4 µV h⁻¹ sind möglich: Es gibt PEM-Elektrolysesysteme, die in der Lage sind, über mehrere zehntausend Stunden stabile oder leicht degradierende Zelleistungen aufzuweisen. Hohe Zellspannungen von beispielsweise 2,3 V scheinen bei Stromdichten von ≤ 2 A cm⁻² dabei keine kritischen Bedingungen darzustellen. Bei diesen Betriebsbedingungen sind Langzeituntersuchungen mit den längsten aller Testzeiträume vorhanden (60.000 h bei der Firma Proton OnSite oder 25.000 h bei der Firma Hydrogenics).
2. Der Anstieg der Zellspannung erfolgt nicht linear: Innerhalb der ersten 500 bis 3000 h nimmt die Zellspannung häufig zunächst ab und steigt in dem folgenden Betriebszeitraum wieder an. Der Betrag dieser Spannungsänderungen kann 300 mV erreichen. Die Langzeitmessungen müssen daher in Zeitintervalle mit unterschiedlichen Alterungsraten aufgeteilt werden.
3. Wenige Langzeittests bei höheren Stromdichten als 2 A cm⁻² publiziert: Bisher wurden nur von der Firma Hydrogenics Langzeittests bei 4 A cm⁻² vorgestellt. Die Zellspannung fiel dabei von 2,4 V auf 2,1 V und stieg in der Folge über eine Dauer von 1400 h wieder bis 2,3 V an. Der Test dauerte für Industrieveröffentlichungen nicht sehr lang (1900 Stunden). In dem Zeitintervall, in dem die Zellspannung ansteigt, weist die Zelle eine Alterungsrate von 142 µV h⁻¹ auf, die deutlich über Alterungsraten bei kleineren Stromdichten (3,8 µV h⁻¹) liegt.

Beim Vergleich der Zellspannungen zu Beginn und zum Ende eines Langzeittests weisen kommerzielle Elektrolyseure häufig geringe mittlere Alterungsraten auf. Bei Unterteilung der Langzeitkurve in Teilintervalle sind in diesen Teilintervallen jedoch kontinuierliche Spannungsanstiege mit höheren Alterungsraten zu verzeichnen. Das Auftreten zeitabhängiger Spannungsanstiege deutet auf vorliegende Alterungs-

phänomene hin. Deshalb werden nachfolgend die in der Literatur bekannten Alterungsphänomene vorgestellt.

2.5.2 Stabilität von Bipolarplatten und Stromkollektoren

Die Bipolarplatten und die Stromkollektoren sorgen für die Medienverteilung und die elektrische Kontaktierung der Elektrodenschichten. Sie tragen zusammen mit der Membran und allen Kontaktwiderständen in der Zelle zum ohmschen Zellwiderstand bei (vgl. Gleichung 2.5). Dieser kann durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie (vgl. Abschnitt 3.3) ermittelt werden. Eine Zuordnung der Einzelbeiträge einer jeden Komponente ist ohne weitere Messmethoden jedoch nicht möglich.

Der ohmsche Widerstand von Elektrolysezellen kann in Langzeituntersuchungen mit zunehmender Laufzeit ansteigen [78 bis 80]. Dies wurde beispielsweise von Badwal et al. [78] an einem Stack mit vier Zellen nach einer Betriebsdauer von 170 h beobachtet. Mittels Impedanzmessungen bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} finden die Autoren einen Anstieg des ohmschen Zellwiderstands um $102 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $393 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Sie vermuten, dass sich Kontaktwiderstände durch Oxidation der Kontaktoberflächen erhöhen können und dass sich der Membranwiderstand durch Verunreinigung ebenfalls erhöhen kann. Der beobachtete Anstieg des ohmschen Widerstands wird jedoch abschließend nicht den Einzelkomponenten zugeordnet. Auch Rasten et al. [81] beobachten, dass durch langfristige Nutzung von Titansinterkörpern als Stromkollektoren der Widerstand der Messzelle ansteigt. Die Autoren reagieren auf diesen Effekt, indem sie die Stromkollektoren ersetzen sobald der Zellwiderstand eine vorgegebene Größe übersteigt. Kondoh et al. [82] verwendeten mit Platin beschichtete Stromkollektoren, ohne den Grund für die Beschichtung anzugeben. Auf Grundlage der oben vorgestellten Ergebnisse ist denkbar, dass durch die Beschichtung eine Passivierung des Stromkollektors verhindert werden soll. Eine spätere Untersuchung von Jung et al. [80] bestätigt die Vermutung, dass der ohmsche Zellwiderstand im Zellbetrieb zeitlich langsamer ansteigt, wenn titanbasierte Zellkomponenten mit einer Platinschicht versehen sind. Die Autoren haben dies anhand von Einzelzellen mit Titan-Bipolarplatten und kohlenstoffbasierten Stromkollektoren aus Titan getestet. Nach einem einstündigen Betrieb bei einer Zellspannung von $2,0 \text{ V}$ steigt der ohmsche Zellwiderstand bei unbeschichteten Bipolarplatten um $300 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ an und bei beschichteten Bipolarplatten nur um $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Eine eventuelle Degradation der verwendeten kohlenstoffbasierten Gasdiffusionsschichten ist hierbei nicht diskutiert worden. Es gibt jedoch keine Literaturstelle, in der die Auswirkung der Beschichtung auf die Langzeitstabilität über längere Dauern als einer Stunde mit denjenigen unbeschichteter Sinterkörper verglichen wird.

Zusammenfassend wurden bei den Bipolarplatten und den Stromkollektoren, insbesondere für die anodischen Komponenten folgende Degradationsmechanismen gefunden:

1. Korrosion von titanbasierten Komponenten auf der Anodenseite. Der ohmsche Zellwiderstand wird dadurch erhöht, was zur Erhöhung der Zellspannung führt.
2. Passivierung kann durch Beschichtung mit Platin reduziert werden. Die Auswirkung einer Platinschicht auf die Langzeitstabilität der Zellspannung wurde in einem einstündigen Test demonstriert.
3. Bislang ist keine Aufteilung des ohmschen Zellwiderstands in seine Beiträge durchgeführt worden. Der ohmsche Zellwiderstand wird in der hier vorgestellten Literatur immer als Gesamtwert diskutiert. Eine Unterscheidung der Kontaktwiderstände vom Membranwiderstand wurde bislang nicht durchgeführt.

2.5.3 Stabilität von Katalysatoren

Sowohl für Anoden-, als auch für Kathodenkatalysatoren sind Alterungsmechanismen beschrieben worden.

Anoden

Die Langzeitstabilität von ruthenium- und iridumbasierten Elektroden zur Sauerstoffentwicklung wird bereits seit den 1980er Jahren untersucht. Es gilt hierbei jedoch, die beiden in Abbildung 2.8 dargestellten Konzepte zum Elektrodenaufbau und der Betriebsweise zu unterscheiden: i) DSA-Elektroden (DSA, dimensionsstabile Anode) bestehen aus einer thermischen Oxidschicht auf einem metallischen Substrat. Die Oxidschicht besteht dabei aus der Aktivkomponente, beispielsweise Ruthenium- oder Iridiumoxid und kann zusätzlich inaktive Oxide enthalten, deren Funktion die Verdünnung und die Stabilisierung der Aktivkomponente ist. Diese Elektrodenschichten werden mit flüssigem Elektrolyten betrieben. ii) Dispersionselektroden bestehen im Wesentlichen aus einer Mischung aus Katalysatorpulvern und Ionomer und eignen sich für den Einsatz mit festem Polymerelektrolyt. Auf beide Elektrodentypen soll daher bezüglich ihrer Alterungsmechanismen eingegangen werden.

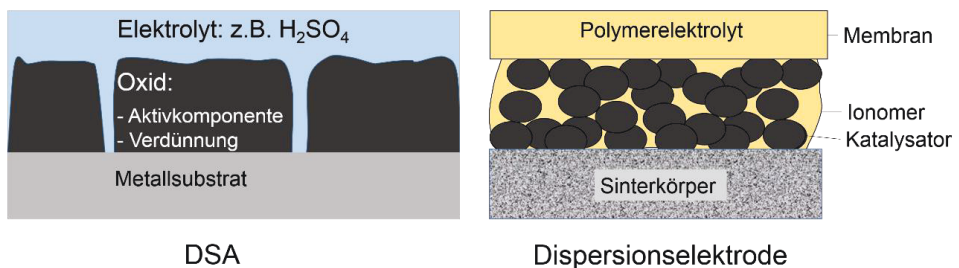


Abbildung 2.8: DSA- und Dispersionselektroden.

Die Mehrzahl der Alterungsuntersuchungen von Sauerstoffentwicklungskatalysatoren wurden an DSA-Elektroden durchgeführt. DSA-Elektroden weisen sowohl Degradation der Aktivkomponente als auch Degradation des Metallsubstrats auf. Die Studie von Hu et al. [83] aus dem Jahr 2002 trägt hierbei zum Verständnis der Mechanismen bei. Die Autoren haben Mischoxide aus IrO₂ und Ta₂O₅ auf einer Titanfolie in 0,5 M H₂SO₄ bei

2 A cm^{-2} untersucht. Sie postulieren auf Basis der Messung von Impedanz und Oxidbelastung der Elektroden einen dreistufigen Degradationsmechanismus. In der ersten Stufe lösen sich sowohl IrO_2 als auch Ta_2O_5 aufgrund fehlerhafter Beschichtung von der Elektrode ab. In der zweiten Stufe dringt Elektrolyt bis zum Titansubstrat vor und führt dort zur Oxidation des Titans. Diese Oxidation führt dann in der dritten Stufe zum großflächigen Abplatzen der IrO_2 - Ta_2O_5 Schicht vom Titanträger und somit zur vollständigen Deaktivierung der Elektrode. Eine leistungsfähige Methode zur Bestimmung der Metallkorrosion bei DSA-Elektroden wurde von Cherevko et al. [84] eingesetzt. Die Autoren haben die Korrosion von Iridium und Titan mittels „scanning flow cell inductively coupled plasma mass spectrometry“ untersucht. Hierfür haben sie Iridiumoxid auf Titansubstrat bei Kalzinierungstemperaturen zwischen 250 und 550 °C hergestellt und zusätzlich eine metallische Iridiumscheibe als Referenz untersucht. Die Iridiumkorrosion liegt beim metallischen Iridiumsubstrat etwa eine Größenordnung über denjenigen der oxidischen Proben. Die Auflösung nimmt bei anodischer Polarisierung dabei mit dem Potential zu. Wird ein Potential konstant gehalten, sinkt die Auflösungsrate zügig ab. Obwohl die Korrosionsströme bei den Proben unterschiedlich sind, nehmen sie dennoch bei konstantem Potential mit der Zeit ab. Der für die PEM-Elektrolyse interessante „stationäre“ Korrosionsstrom von Iridium oder Iridiumoxid ist daraus leider nicht ableitbar. Für Katalysatorschichten, die aus einer aktiven Oxidphase auf einem inaktiven Metallsubstrat bestehen, sind derzeit folgende Degradationsmechanismen bekannt:

1. Ablösen des Katalysators von der Trägerfolie durch Korrosion des metallischen Substrats.
2. Korrosion der aktiven Komponente. Diese erreicht die höchsten Werte nach erstmaligem Polarisieren der Elektrode auf Potentiale im Bereich der Sauerstoffentwicklung. Die Korrosionsströme nehmen im Zeitverlauf ab.

Für Dispersionselektroden sind unterschiedliche Alterungsphänomene bekannt. Ma et al. [85] haben die Langzeitstabilität von PEM-Elektrolysezellen mit RuO_2 in Form von Dispersionselektroden erforscht. Die sehr hoch beladenen Elektroden (10 mg cm^{-2}) wurden direkt auf eine Nafionmembran übertragen und die Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt. Über eine Laufzeit von 2000 h beobachteten die Autoren bei $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ eine stabile Zellspannung von $\sim 2,0 \text{ V}$, wobei während des Testzeitraums die Rutheniumkonzentration im Elektrolysewasser kontinuierlich anstieg. Hieraus kann einerseits gefolgert werden, dass sich Ruthenium bei Raumtemperatur und Potentialen von $\sim 2,0 \text{ V}$ auflöst. Andererseits ist dieses Erkenntnis ein Zeichen dafür, dass sich bei hochbeladenen Elektroden (10 mg cm^{-2}) ein Verlust des Anodenkatalysators nicht zwingend auf die Zellspannung auswirkt. Aufgrund der Korrosion ist eine generelle Stabilität für RuO_2 jedoch nicht gegeben. Audichon et al. [86] berichten beispielsweise bei einer Elektrolysezelle mit RuO_2 -Anodenkatalysatoren, einer Betriebstemperatur von 80 °C und variablen Stromdichten bis $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ von Alterungsraten von $450 \mu\text{V h}^{-1}$ über eine Laufzeit von 300 h.

Zusätzlich zur Korrosion des Anodenkatalysators wird auch eine Migration der korrodierten Spezies in der CCM beobachtet. Grigoriev et al. [87] setzen Platin als Anodenkatalysator ein. Bei Zellspannungen von 2,3 bis 3,48 V beobachten sie eine Ansammlung von Platinpartikeln in der Nafionmembran. Die Autoren vermuten, dass Platin anodenseitig zu Pt^{2+} korrodiert und durch die Membran in Richtung Kathode migriert. Dieses Alterungsphänomen ist in der PEM-Brennstoffzellenliteratur als Platinband bekannt. Migrierende Platinionen reagieren dabei noch innerhalb der Membran mit gelöstem Wasserstoff zu metallischem Platin, welches sich in Folge in der Membran anlagert. Eine Wanderung von Metallionen durch die Membran wird auch von Debe et al. [88] der Firma 3M beobachtet. Die Autoren beobachten gleichzeitig die Migration von Platin in Richtung der Anode und die Migration von Iridium in Richtung der Kathode. Für ihre Untersuchung verwenden sie eine neue Elektrodenarchitektur der Firma 3M. Als Anodenkatalysatoren wurde die Legierung $\text{Pt}_{50}\text{Ir}_{50}$ verwendet, die mit einer Beladung von $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ auf eine elektrisch isolierende, organische Whiskerstruktur aufgesputtert sind. Diese Whiskerstruktur wird von 3M als nanostrukturierte dünne Schicht bezeichnet (NSTF, engl. *nanostuctured thin film*). Die gesputterte Elektrode wurde anschließend auf eine Protonenaustauschmembran gepresst. Als Kathodenkatalysator wurde Platin-black mit einer Beladung von $\geq 2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ eingesetzt. Die Einzelzelle zeigt bei konstanter Stromdichte von $1,4 \text{ A cm}^{-2}$ und 80°C über 1500 h eine annähernd konstante Zellspannung von 2,3 V. Nach Versuchsende beobachteten die Autoren Platinpartikel auf der Anodenseite. Sie vermuten, dass während des Betriebs Platin auf der Kathodenseite in Lösung gegangen ist und durch die Membran hindurch auf die Anodenseite migriert ist. Die Anodenschicht zeigt zusätzlich eine Vergrößerung der Kristallitgröße der $\text{Pt}_{50}\text{Ir}_{50}$ -Partikel um 40 %. Analysen der Elementzusammensetzung von Anoden- und Kathodenschichten (allerdings nicht von identischen Zellen) führt die Autoren zu dem Schluss, dass insgesamt zwei Wanderungsmechanismen ablaufen. Zum einen tritt Iridium von der Anode durch die Membran hindurch und scheidet sich auf der Kathode ab und zum anderen wandert Platin von der hochbeladenen Kathode durch die Membran hindurch und scheidet sich auf der Anode ab. Die Autoren untersuchten allerdings nicht, ob die beiden Elemente in der Membran feststellbar sind. Es wird zudem keine Erklärung dafür gegeben, aus welchem Grund die beiden Platingruppenmetalle in unterschiedliche Richtungen migrieren und bei sowohl positiven, als auch negativen Potentialen an der Zielelektrode abgeschieden werden.

Kathode

Als Kathodenkatalysator werden in der PEM-Elektrolyse standardmäßig kohlenstoffgeträgerte Platinpartikel eingesetzt [12]. Für diese Katalysatorsysteme existiert durch den Einsatz in der PEM-Brennstoffzelle bereits eine umfassende Kenntnis über mögliche Alterungsmechanismen [89, 90]. Die drei am häufigsten diskutierten Mechanismen sind in Abbildung 2.9 a-c zusammengefasst. Jeder einzelne davon führt zur Reduktion der zur Verfügung stehenden elektrochemisch aktiven Platinoberfläche (ECSA, engl. *electrochemical active surface area*) und damit zu einer Reduktion der Austauschstromdichte [90]: a) Partikelwanderung. Platinpartikel können

auf dem Kohlenstoffträger mobil sein und durch Partikelwanderung Agglomerate bilden. Anschließende Sinterprozesse senken die Oberflächenenergie und reduzieren damit die ECSA [89]. **b) Partikelwachstum.** Platin korrodiert, wenn seine Oberfläche potentialbedingt zwischen dem reduzierten und dem oxidierten Zustand wechselt [91]. Kleine Partikel lösen sich jedoch bevorzugt auf. Die entstehenden Platinionen können an größeren Platinpartikeln wieder reduziert werden. Bei diesem als Ostwaldreifung bekannten Prozess wachsen somit große Partikel weiter an und kleine Partikel verschwinden [89]. Dies führt ebenfalls zu einer Reduktion der Oberflächenenergie und damit zur Verringerung der ECSA. Die Platinionen können jedoch auch mit vorhandenem Wasserstoff zu neuen Platinkristallen reduziert werden, deren Keimzentren beispielsweise im Ionomer, also abseits des Katalysators liegen. Sofern keine elektrische Anbindung dieser Kristalle an die Elektrode besteht, steht dieser Partikel ebenfalls nicht für die Katalyse zur Verfügung [90]. **c) Partikelablösung.** Partikel können sich vom Träger ablösen und somit den elektrischen Kontakt zur Elektrode verlieren.

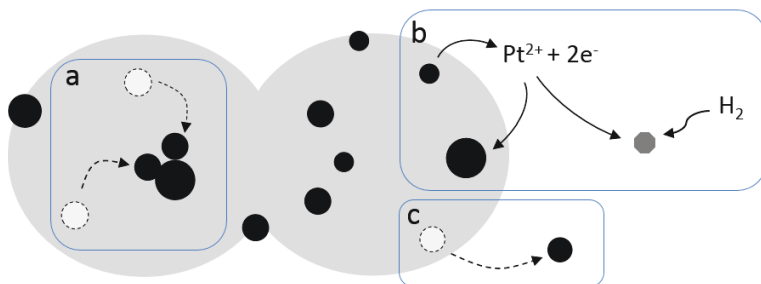


Abbildung 2.9: Alterungsmechanismen von kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren. a) Partikelwanderung und Koaleszenz. b) Platinauflösung und sowohl Wiederabscheidung an größeren Partikeln (Ostwaldreifung) als auch Bildung von neuen Platinkristallen durch Reduktion mit Wasserstoff. c) Partikelablösung vom Träger. Adaptiert nach [90].

Die Mechanismen a) Partikelagglomeration und c) Partikelablösung können dabei direkt auf die PEM-Elektrolyse übertragen werden. Mechanismus b) erfordert jedoch die Korrosion von Platin, die bei den Kathodenpotentialen von $< 0 \text{ V(RHE)}$ thermodynamisch nicht ablaufen kann [45]. Brightman et al. [92] beobachten jedoch im stromlosen Zustand einen Anstieg des Kathodenpotentials und eine damit verbundene Degradation des Kathodenkatalysators. Die Autoren nutzen eine Referenzelektrode um den Potentialverlauf beim Ausschaltvorgang einer PEM-Elektrolysezelle zu charakterisieren. Nach dem Ausschalten des Stroms beobachten sie einen stufenweisen Abfall der Zellspannung. Dabei bleibt das Anodenpotential bei etwa $1,3 \text{ V}$ nahezu konstant und das Kathodenpotential steigt innerhalb 60 min in zwei Stufen auf bis zu $\sim 1,1 \text{ V}$ an. Die Autoren erklären den ersten Teil des kathodischen Anstiegs durch die Oxidation des noch adsorbierten Wasserstoffs und den zweiten Teil durch die Oxidation von Platin durch den Sauerstoff, der von der Sauerstoffelektrode kommend durch die Membran

diffundiert. Die Autoren weisen durch eine Zyklisierung des Kathodenpotentials nach, dass solche Ausschaltvorgänge die ECSA der Kathode reduzieren. Sie zeigen jedoch nicht, welchen Einfluss diese Reduktion auf die Zellspannung hat. Die Ergebnisse von Brightman et al. [92] deuten somit an, dass auch Mechanismus b) auf die PEM-Elektrolyse übertragbar sein kann.

Katalysatorvergiftung

Neben der Katalysatordegradation kann auch die Katalysatorvergiftung wesentlich zur Zellalterung beitragen. Die Verunreinigung des Elektrolysewassers beispielsweise kann zur Deaktivierung der Katalysatoren führen. Der Anodenkatalysator ist dabei weniger stark betroffen als der Kathodenkatalysator. Andolfatto et al. [93] zeigten, dass für die Metalle Kupfer, Eisen und Nickel beim Elektrolysebetrieb anodenseitig an IrO_2 keine Unterpotentialabscheidung stattfindet und IrO_2 daher durch diese Metalle nicht vergiftet wird. Im Gegensatz dazu kann eine solche Vergiftung jedoch kathodenseitig an Platinkatalysatoren stattfinden. Die Autoren zeigen, dass die Überspannung zur Wasserstoffentwicklung auf diese Weise durch eine Kupfermonolage auf dem Pt-Katalysator bei $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ um 160 mV ansteigt. Kötz et al. [94] weisen zusätzlich eine Vergiftung von Platin durch Unterpotentialabscheidung der Metalle Cu, Mo, Ag, Cd, Sn und Pb nach. Eine hohe Wasserreinheit ist daher essentiell für eine stabile Zelleistung im Langzeitversuch.

Zusammenfassend ist über die Alterungsmechanismen von Dispersionselektroden folgendes bekannt:

- Auflösung von Katalysatormaterial führt nicht zwangsläufig zu schlechteren Zelleistungen: Rutheniumoxid geht in Lösung. Bei hochbeladenen Elektroden wirkt sich die abnehmende Katalysatorbeladung jedoch nicht zwangsläufig auf die Zellspannung bei konstantem Strom aus.
- Migration von Edelmetallen durch die Membran: Migration von Platin hin zur Anode und von Iridium hin zur Kathode wurde für die NSTF-Elektrodenstruktur beobachtet. Die Ausbildung von Platinpartikeln innerhalb der Membran wurde beobachtet, jedoch nicht mit dem Phänomen des Platinbands korreliert.
- Kathodenpotential steigt im stromlosen Zustand: Das Potential der Kathode steigt beim Ausschalten innerhalb von 60 min auf $\sim 1,1 \text{ V}$ und kann somit im ausgeschalteten Zustand positive Werte einnehmen. Hierdurch sind die aus der PEM-Brennstoffzelle bekannten Alterungsphänomene Partikelagglomeration, Ostwaldreifung und Partikelablösung auch unter Elektrolysebedingungen möglich.
- Katalysatorvergiftung: Gefahr ist kathodenseitig höher als anodenseitig.

2.5.4 Stabilität von Ionomer und Membran

Nafion wird einerseits als Ionomer in den Elektrodenschichten und andererseits in vernetzter Form als Membran verwendet. Bekannte Degradationsmechanismen sind chemischer und mechanischer Natur. Außerdem kann das Ionomer vergiftet werden.

Bezüglich der chemischen Degradation ist aus dem Gebiet der PEM-Brennstoffzelle bekannt, dass Nafion durch freie Radikale wie beispielsweise OH^* oder OOH^* angegriffen wird [95]. Diese können das PTFE-basierte Rückgrat des Nafions unter Abspaltung von Fluorwasserstoff (HF) zertrennen. Durch Bestimmung der Menge an ausgewaschenem HF anhand einer Fluoridionenmessung kann dabei auf die Ionomerdegradation geschlossen werden. Als Maß für den Ionomerabbau wird die Fluorfreisetzungsrates (FRR, engl. fluoride release rate) angegeben [95]. Bei der PEM-Elektrolyse können die oben beschriebenen Radikale entstehen indem zunächst Sauerstoff von der Anodenseite durch die Membran auf die Kathodenseite diffundiert und dort elektrochemisch mit Wasserstoff zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) reduziert wird [96]. H_2O_2 kann anschließend beispielsweise in der sogenannten Fenton Reaktion an Eisenionen zu Hydroxylradikalen umgesetzt werden, die das Nafion-Rückgrat angreifen. Die hierzu benötigten Eisenionen können durch kontaminiertes Wasser in die Zelle gelangen. Grigoriev et al. [87] beobachten in einem 5500-stündigen Langzeittest, dass die Membrandicke um 75 % abnimmt. Sie erklären diese Dickenabnahme mit der oben beschriebenen chemischen Degradation von Nafion auf der Kathodenseite. Stucki et al. [97] beobachten ebenfalls eine Dickenreduktion der Membranen von zwei 100 kW PEM-Elektrolyse Systemen. Eine Studie von Chandesris et al. [96] zeigt diese Ausdünnung auch in einer mathematischen Simulation. Sie finden dabei heraus, dass die FRR bei etwa $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ ein Maximum hat und die FRR mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die Studie ermittelt anhand der FRR die Abnahme der Membrandicke. Bei 80°C und 1 A cm^{-2} nimmt die Membrandicke dabei bis 2000 h linear mit der Zeit ab. Nach 2000 h weist die Membran unter den genannten Bedingungen noch 90 % der Ausgangsdicke auf. Neben dem Verlust des Ionomers tritt ein weiterer Alterungsprozess in Form der Abnahme der Ionomerleitfähigkeit aufgrund von Metallvergiftung auf, der im Folgenden näher betrachtet werden soll.

Reduktion der Ionenleitfähigkeit durch Vergiftung

Nafion wird durch Metallionen vergiftet, wodurch seine ionische Leitfähigkeit sinkt [98]. Der ohmsche Zellwiderstand kann hierdurch ansteigen [89]. Eine solche Vergiftung lässt sich durch die höhere Affinität der Sulfonsäuregruppen für Natriumionen [99] sowie für Kalzium- und Eisenionen [98] im Vergleich zu Protonen erklären. Die Wasseraufnahme von Nafion und seine Leitfähigkeit sinken dadurch ab. Sun et al. [100] haben nach einem Langzeittest hohe Metallionenkonzentrationen im gesamten Querschnitt ihrer CCM beobachtet. Die CCM wurde vorher in einem 9-Zellen PEM-Elektrolyse-Stack bei 60°C und $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ über insgesamt 7800 h betrieben, wobei eine durchschnittliche Erhöhung der Zellspannung von $35,5 \mu\text{V h}^{-1}$ beobachtet wurde. Der ohmsche Zellwiderstand verdoppelte sich im Testzeitraum auf $470 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Eine Post-Mortem-Analyse der Ionengehalte in der CCM ergab erhöhte Konzentrationen an Eisen, Kupfer und Calcium. Eine weitere kontaminierte CCM des Stacks wurde einem Reinigungsschritt in $0,5 \text{ M}$ Schwefelsäure unterzogen. Nach dem Reinigungsschritt zeigte die CCM wieder die ursprüngliche Polarisationskurve, den anfänglichen Zellwiderstand und die ursprünglichen Eisenkonzentrationen im CCM-Querschnitt. Die Autoren vermuten, dass die Metallionen

aus der metallischen Teststandverrohrung stammen und über das Elektrolysewasser in den Stack gelangten. Der Stack wurde zwar mit vollentsalztem Wasser (anfänglich 18,2 M Ω), jedoch ohne Ionentauscher betrieben. Auch Wei et al. [101] machen die metallische Teststandverrohrung für metallische Verunreinigungen in der CCM für die Erhöhung der Zellspannung verantwortlich. In ihrem Aufbau stieg die Leitfähigkeit des Elektrolysewassers dabei von 1,46 $\mu\text{S cm}^{-1}$ auf 27,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$ an. Die Autoren konnten nach Testende bei 208 h die ursprüngliche Zelleistung durch Kochen der CCM in Schwefelsäure ebenfalls wiederherstellen. Eine Kontamination des Ionomers erhöht jedoch nicht nur den ohmschen Zellwiderstand, sondern kann sich auch auf die Katalysatoraktivität auswirken.

Beeinträchtigung der Katalysatoraktivität durch Ionomervergiftung

Zhang et al. [102] haben herausgefunden, dass die Zugabe von Natriumionen zum PEM-Elektrolysewasser den Durchtrittswiderstand der Elektrodenreaktionen erhöht. Natriumionen werden in einer Post-Mortem Untersuchung in der Membran und in der Kathode gefunden. Dies beobachten auch Sun et al. [100] im oben erwähnten Beispiel des 9-Zellen-Stacks. Der Durchtrittswiderstand hatte sich nach 7800 h verdreifacht und konnte durch die Reinigung in Schwefelsäure wieder auf den ursprünglichen Wert gesenkt werden. Die Autoren postulieren eine reduzierte Austauschstromdichte aufgrund des vergifteten Ionomers als Alterungsursache, überprüfen ihre Hypothese jedoch nicht. Ohne dass die Autoren darauf hinweisen, ist jedoch an den gezeigten Polarisationskurven erkennbar, dass die Zellspannung bei der niedrigsten Stromdichte nach 7800 h um ~50 mV höher liegt als zu Testbeginn. Der Zusammenhang zwischen Ionomervergiftung und Austauschstromdichte wird von Kienitz et al. [103, 104] für die PEM-Brennstoffzelle erklärt. Die Autoren berichten, dass eine Anreicherung von Kationen in der Kathodenschicht zu einer Reduktion der Protonenkonzentration am Katalysator führt, die anschließend eine Erniedrigung der messbaren Austauschstromdichte zur Folge hat.

Mechanische Degradation der Membran

Neben der chemischen Degradation des Ionomers und der Reduktion seiner ionischen Leitfähigkeit sind für Polymerelektrolyt-Membranen auch mechanische Alterungsmechanismen bekannt. Den für die vorliegende Arbeit wichtigsten Mechanismus stellt das sogenannte Membrankriechen dar. Dieser Prozess wird durch Druckspannungen hervorgerufen, die von den Stromkollektoren und dem Dichtungsmaterial auf die CCM ausgeübt werden [89]. Unter diesen Druckspannungen findet eine zeitabhängige Verformung der Polymerelektrolyt-Membran statt [105]. Solche Kriechverformungen können zur Ausdünnung von Polymermembranen führen und in einem weiteren Schritt zur Bildung von Pinholes [89]. Alavijeh et al. [105] haben unter PEM-Brennstoffzellenbedingungen herausgefunden, dass die Kriechverformung mit der Temperatur und der relativen Feuchte zunimmt. Bei 70 °C und 90 % relativer Feuchte erreicht die Kriechdehnung nach 2 h etwa 300 %. Unmittelbar nach Entlastung sinkt die Probendehnung auf ~220 %, was die Autoren durch ein Verknoten der Polymerketten

erklären. Nach einer weiteren Erholung beträgt der bleibende Teil der Kriechdehnung nach 4 h etwa 200 %. Im Bereich der PEM-Elektrolyse ist eine Ausdünnung von Membranmaterial beobachtet worden [78, 87], jedoch wurde diese nicht mit dem Phänomen des Membrankriechens in Zusammenhang gebracht.

Zusammenfassend sind für Ionomer und Membran folgende Alterungsprozesse bekannt:

- Degradation des Ionomers: Ionomer degradiert durch Angriff von Radikalen. Diese bilden sich bevorzugt an der Kathodenseite und führen zur Reduktion der Nafionmenge und der Membrandicke.
- Kriechverformung: Die Membrandicke reduziert sich durch Druckspannungen. Diese Formänderung hat reversible und irreversible Anteile.
- Ionomervergiftung: Bindung von Metallkationen an die Sulfonsäuregruppen und daraus folgende Reduktion der Wasseraufnahme sowie der Leitfähigkeit. Kann durch Kochen in Schwefelsäure zurückgesetzt werden. Die Ionomervergiftung kann sich auf die elektrochemischen Reaktionen am Katalysator auswirken.

2.5.5 Reversible und irreversible Alterung

Eine Unterscheidung zwischen irreversibler und reversibler Alterung wird von Badwal et al. [78] genannt. Die Autoren haben beide Phänomene an einem Stack mit vier Zellen und 50 cm² aktiver Fläche beobachtet (Nafion 115). Der Stack wurde bei 1 A cm⁻² und 80 °C jeweils montags bis freitags betrieben und am Wochenende stromlos geschaltet. Nach Wiedereinschalten des Stacks beobachten sie reversible und irreversible Zellalterung. Dabei steigt die Zellspannung nach dem Einschalten zügig an, sodass die Spannungseffizienz des Stacks innerhalb von 6 Stunden nach dem Anschalten um 3 % abnimmt. Die Autoren geben an, dass von diesen 3 % Effizienzverlust insgesamt 2,5 % reversibel sind und sich beim Start des folgenden Zyklus erholt haben. Die Autoren vermuten den Ursprung der reversiblen Alterung in Auf- und Entladevorgängen der Elektroden sowie in einer Sättigung des Wassers mit Sauerstoff. In den Abschnitten 2.5.3 und 2.5.4 wurde bereits auf Vergiftungsprozesse des Katalysators und des Ionomers eingegangen. Diese können ebenfalls reversibel sein.

2.5.6 Zusammenfassung der bekannten Degradationsphänomene

Die in den Abschnitten 2.5.2 bis 2.5.4 vorgestellten Alterungsmechanismen sind in Abbildung 2.10 zusammengefasst. Dabei beeinträchtigt eine Kontamination des Ionomers in der gesamten CCM die Zelleistung und sollte daher durch die Verwendung von reinem Elektrolysewasser verhindert werden.

Membran:

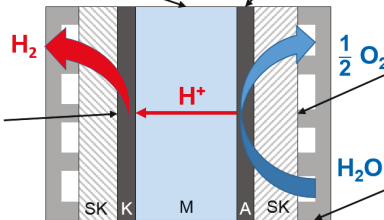
- Ausdünnung durch chem. Degradation an Kathode
- Ausdünnung durch Kriechverformung
- Kontamination durch Fremdionen (Elektrolysewasser)
→ Anstieg des ohmschen Widerstands

Elektrode (Anode):

- Korrosion von Iridium
- Diffusion von Iridium in Membran
- Fremdmetallionen im Ionomer
→ Ionomerleitfähigkeit sinkt
→ Austauschstromdichte kann abfallen

Elektrode (Kathode):

- Stromlos: aktive Platinoberfläche sinkt durch Potentialanstieg
- Fremdkationen
→ Ionomerleitfähigkeit sinkt
- Katalysatorvergiftung



SK (anodisch):

- Passivierung durch Korrosion
→ Kontaktwiderstand steigt

BPP (anodisch):

- Passivierung durch Korrosion
→ Kontaktwiderstand steigt

Abbildung 2.10: Übersicht der aus der Literatur ermittelten Degradationsprozesse.

3 Messmethoden

In diesem Kapitel werden die im Verlauf der Arbeit verwendeten Messmethoden vorgestellt. Für die Charakterisierung von iridiumbasierten Katalysatoren wird zunächst die Methodik zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und der Aktivität betrachtet. Anschließend werden zwei Methoden zur Messung der Einzelelektrodenpotentiale im Zellbetrieb vorgestellt. Den Abschluss bildet die Methodik der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

3.1 Charakterisierung iridiumbasierter Katalysatoren

In diesem Abschnitt wird das Vorgehen zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und der Katalysatoraktivität erläutert.

3.1.1 Bestimmung der Oberfläche

Die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von Oxidelektroden ist nicht trivial. Wie aus Abschnitt 2.4 bekannt ist, sind sauerstoffentwickelnde Oberflächen mit einer wässrigen Oxid-Hydroxidschicht überzogen, deren Dicke gemäß Abschnitt 2.4.2 abhängig von der Vorbehandlung der Elektrode ist. Die für metallisches Platin verwendete Bestimmung der ECSA durch die Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff kann an wässrigen Iridiumoxidoberflächen nicht verwendet werden, da dieser Effekt dort nicht auftritt [13, S. 278][106]. In der Literatur der OER-Katalysatoren wird die elektrochemisch aktive Oberfläche von Iridiumelektroden durch die Bestimmung der voltammetrischen Ladung Q ersetzt, die bei Potentialänderungen gemäß Abschnitt 2.4.1 mit dem Elektrolyten ausgetauscht wird. Die Ladung Q kann gemäß Gleichung 3.1 aus dem Zyklovoltammogramm (CV, *cyclo voltammogramm*) in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit v bestimmt werden.

$$Q = \frac{1}{v} \int_{U_1}^{U_2} i \, dU \quad 3.1$$

Dafür wird der Strom i über einen definierten Potentialbereich zwischen U_1 und U_2 integriert [107, S. 48–49]. Die gewählten Integrationsgrenzen U_1 und U_2 unterscheiden sich jedoch innerhalb der Literatur deutlich. Während Marshall et al. [63] beispielsweise zwischen 0,6 und 1,4 V integrieren, wählen Burke et al. [37] das Intervall zwischen 1,5 und 0,4 V. Am häufigsten wird das Intervall zwischen 0,4 und 1,4 V(RHE) verwendet [108], das deshalb auch hier eingesetzt wird.

Ladungsmenge Q als Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche

Die im CV ermittelte voltammetrische Ladung Q ist linear abhängig von der Masse der Aktivkomponente [109]. Gleichzeitig besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Q

und der BET-Oberfläche [110], sowie zwischen Q und der Rauigkeit einer Oxidelektrode [111]. Savinell et al. [112] fanden durch Adsorptionsmessungen mit Zinkionen zudem heraus, dass auch ein linearer Zusammenhang zwischen der ECSA und Q besteht. Demzufolge kann Q aufgrund der pseudokapazitiven Vorgänge in der Elektrodenoberfläche als Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche eines Oxidkatalysators verwendet werden. Neben der Pseudokapazität ist jedoch auch eine Doppelschichtkapazität vorhanden, deren Größe aus dem CV nicht ermittelt werden kann. Eine Umrechnung der Ladung Q in eine Oberfläche soll deswegen aufgrund der unbekannten Beiträge der Doppelschichtkapazität nicht durchgeführt werden. Ein Iridiumatom, das Kontakt zum Elektrolyt hat und durch pseudokapazitive Prozesse zur Ladung Q beiträgt, wird dabei als aktives Zentrum bezeichnet.

Die äußere Ladung Q_{out}

Die voltammetrische Ladung Q kann nach Ardizzone et al. [113] in die innere Ladung und in die äußere Ladung aufgeteilt werden. Die innere Ladung Q_{in} ist dabei mit denjenigen aktiven Zentren der Probe assoziiert, die an Orten liegen, zu denen der diffusive Transport von Elektrolyt limitiert ist. An der äußeren Ladung Q_{out} sind diejenigen aktiven Zentren beteiligt, die diffusiv leicht zugänglich sind [62]. Die Summe beider Teilladungen ergibt nach Gleichung 3.2 die gesamte Ladung Q_{total} [113].

$$Q_{total} = Q_{in} + Q_{out} \quad 3.2$$

Für die experimentelle Unterscheidung kann Q bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten ausgewertet werden. Hierfür wird der phänomenologische Ansatz von Ardizzone et al. [113] verwendet, der durch De Pauli et al. [62] und Baronetto et al. [114] weiterführend erklärt wurde. Um hierbei die gesamte Ladung Q_{total} zu erhalten, wird Q^{-1} über $v^{0,5}$ aufgetragen und durch Extrapolation die Ladung bei infinitesimal kleiner Vorschubgeschwindigkeit ermittelt. Im Gegensatz dazu wird für die äußere Ladung Q_{out} die Ladung Q gegen $v^{0,5}$ aufgetragen und über eine Extrapolation die Ladung bei unendlich großer Vorschubgeschwindigkeit ermittelt. Hierbei ist laut [114] darauf zu achten, dass die CVs bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten durch ohmsche Verluste verzerrt sein können und dass dies einen physikalisch irrelevanten Abfall von Q zur Folge hat. Diesem Effekt wird in der vorliegenden Arbeit dadurch Rechnung getragen, dass für die Extrapolation nur die voltammetrischen Ladungsmengen bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 5 und 100 mV s⁻¹ herangezogen werden. Die äußere Ladung Q_{out} wird allgemein als diejenige Größe angesehen, die die zugänglichen aktiven Zentren während der Sauerstoffentwicklung am besten beschreibt [63].

3.1.2 Bestimmung der Aktivität

Für OER-Katalysatoren gibt es bislang kein allgemein akzeptiertes Testprotokoll, das gruppenübergreifend zur Charakterisierung und Evaluierung von Katalysatoren verwendet wird. So unterscheiden sich zwischen den einzelnen Forschungsgruppen sowohl die Art und die Zusammensetzungen der untersuchten Elektrodenschichten, als

auch die Protokolle für die Konditionierung und die Leistungsermittlung sowie die Kenngrößen zur Angabe der Katalysatoraktivitäten. Auf die Beschreibung der Aktivität soll im Folgenden eingegangen werden. Hierfür werden zunächst die in der Literatur verwendeten Kenngrößen zur Beschreibung von Katalysatoraktivitäten für die OER vorgestellt und anschließend die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Kenngrößen begründet. Den Abschluss bildet die Wahl der Elektrodenbeladung.

Aktivitätsbegriffe in der Literatur von OER Katalysatoren

Zur Ermittlung von Katalysatoraktivitäten wird an der Katalysatorprobe zunächst die Abhängigkeit des Stroms vom Elektrodenpotential gemessen. Aus dem ermittelten Verlauf können dann das onset potential, die Austauschstromdichte und die Tafelsteigung bestimmt werden. Die genannten Größen sollen nun genauer beschrieben werden. Das onset potential beschreibt das Potential, bei dem erstmalig Strom gemessen wird. Da es jedoch nicht exakt definiert ist [115], ist sein Einsatz als Kenngröße nicht geeignet. Die Austauschstromdichte kann aufgrund des stark irreversiblen Charakters der OER nur stark fehlerbehaftet bestimmt werden und ist daher ebenfalls nicht als Kenngröße empfehlenswert [16, 32]. Die Tafelsteigung kann hingegen genau bestimmt werden und liefert Hinweise auf den Reaktionsmechanismus der katalysierten Reaktion. Sie kann somit für den Materialvergleich genutzt werden [116]. Die meisten Veröffentlichungen verwenden ein vorab definiertes Wertepaar aus Strom und Spannung als Grundlage der Katalysatorbewertung. Um ihre Aussagekraft zu steigern, werden diese Daten meistens auf die elektrochemisch aktive Oberfläche oder die Masse der Aktivkomponente normiert. McCrory et al. [117] merken bei ihrem Katalysatorvergleich in alkalischer Lösung jedoch an, dass die Bestimmung der ECSA für Oxidmaterialien stark fehlerbehaftet ist (Fehler bis zu 700 %). Die Autoren schlagen deswegen als Kenngröße der Aktivität die gemessene Überspannung bei einer geometrischen Stromdichte von 10 mA cm^{-2} vor. Andere Autoren wählten in vorherigen Studien eine deutlich niedrigere Stromdichte von $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ zum Auslesen des Potentials [55]. Fabbri et al. [32] schlagen aufgrund der hohen Unsicherheit bei der Bestimmung der ECSA eine oberflächenfreie Kombination aus den beiden Größen Tafelsteigung und Elektrodenpotential bei $10 \text{ A g}_{\text{Metall}}^{-1}$ als Vergleichsgröße vor. Fuentes et al. [67] nutzen zur Katalysatorbewertung den Sauerstoffentwicklungsstrom bei einem Anodenpotential von 1,6 V und normieren diesen auf die eingesetzte Edelmetallmasse. Im Folgenden wird nun erklärt welcher Aktivitätsbegriff in der vorliegenden Arbeit verwendet wird.

Aktivitätsbegriff in dieser Arbeit

Die letztgenannte Kenngröße, also die Normierung des Sauerstoffentwicklungsstromes auf die eingesetzte Iridiummasse m_{Ir} , wird auch hier für den Leistungsvergleich der Katalysatoren verwendet. Sie wird im Folgenden als Massenaktivität (MA) bezeichnet. Der Sauerstoffentwicklungsstrom I_{RDE} wird in dieser Arbeit mithilfe der rotierenden Scheibenelektrode (RDE, *engl. rotating disk electrode*) bei 1,6 V ermittelt und die Massenaktivität daraus nach Gleichungen 3.3 bestimmt.

$$\text{MA} = \text{Massenaktivität} = \frac{I_{\text{RDE}}}{m_{\text{Ir}}} \quad 3.3$$

Durch die Normierung des Sauerstoffentwicklungsstroms auf die eingesetzte Iridiummasse ist diese Kenngröße für die korrekte Auswahl eines Katalysatormaterials geeignet, das einen hohen Strom aus einer niedrigen Menge an Iridium bereitstellen soll, was exakt das Ziel dieser Arbeit darstellt.

In die Massenaktivität fließt der an der RDE gemessene Strom bei 1,6 V ein. Dieses Potential repräsentiert ein mittleres Anodenpotential im Elektrolysebetrieb. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Einzelzellen weisen bei Stromdichten zwischen 0 und 2 A cm⁻² Zellspannungen von 1,4 bis 1,85 V auf, die dem maximal auftretenden Anodenpotential entsprechen. Für die Massenaktivität bei 1,6 V sind ausgewählte Literaturwerte im Anhang in Tabelle 13.1 zusammengetragen.

Katalysatorbeladung der rotierenden Scheibenelektrode

In der Literatur werden unterschiedliche Katalysatorbeladungen der RDE verwendet. Die Spanne reicht von 10 µg_{Kat} cm⁻² [118] bis 1000 µg_{Kat} cm⁻² [55]. Hu et al. [119] haben die Beladung auf der RDE variiert und stellen mit steigender Beladung eine fallende Massenaktivität fest. Im Gegensatz dazu berichten jedoch Lee et al. [118], dass die Massenaktivität für die beiden Beladungen von 10 und 50 µg_{Kat} cm⁻² in 0,1 M KOH gleich ist. Insbesondere für den Vergleich von Katalysatoren mit unterschiedlichen Iridiumgehalten ist es wichtig, die Auswirkung der Katalysatorbeladung auf die Katalysatoraktivitäten zu kennen. Die optimale Beladung wird daher in Abschnitt 5.2.3 erarbeitet.

3.2 Bestimmung von Elektrodenpotentialen im Zellbetrieb

Bei den Einzelzellmessungen werden Bezugs Elektroden eingesetzt mit dem Ziel, die relative zeitliche Änderung der kathodischen und anodischen Zellpotentiale voneinander unterscheiden zu können. Dabei kommen zwei unterschiedliche Konzepte zur Realisierung von Bezugs Elektroden zum Einsatz. Das erste Konzept verwendet eine dynamische Wasserstoffelektrode (DHE, *engl. dynamic hydrogen electrode*). Das zweite Konzept verwendet eine Salzbrücke mit zusätzlicher reversibler Wasserstoffelektrode (RHE, *engl. reversible hydrogen electrode*). Beide Konzepte werden im Folgenden zunächst erläutert und anschließend wird über eine Fehlerbetrachtung die Genauigkeit der beiden Systeme bestimmt.

3.2.1 Die dynamische Wasserstoffelektrode (DHE)

Die DHE besteht aus zwei parallel zueinander angeordneten Platindrähten, die am Rand der CCM befestigt sind. Durch Anlegen eines Stroms wird vorhandenes Wasser elektrolysiert und dann der wasserstoffentwickelnde Draht als Referenzelektrode verwendet. Die Referenzelektrode greift dabei das Elektrolytpotential in ihrer Umgebung auf.

Funktionsweise

Die DHE wurde erstmalig von Giner [120] vorgestellt. Sie basiert auf dem Konzept der RHE, das kurz erklärt werden soll. Bei der RHE wird eine Platinoberfläche in einem wässrigen Elektrolyten mit Wasserstoff umspült. Dabei läuft am Platin die Gleichgewichtsreaktion nach Gleichung 3.4 ab.



Für eine Protonenaktivität von 1 und einem Wasserstoffdruck von 1013,25 mbar ist ihr Standardbezugspotential mit 0 V NHE (*engl. normal hydrogen electrode*) definiert [13, S. 90–93]. Bei davon abweichender Protonenkonzentration, wie es im Falle der RHE zulässig ist, ergibt sich das Gleichgewichtspotential der Reaktion in Gleichung 3.4 aus der Beziehung in Gleichung 3.5 [13, S. 276]. Die RHE steht daher bei konstantem pH-Wert in festem Potentialverhältnis zum Ursprung der elektrochemischen Spannungsreihe bei 0 V.

$$V(NHE) = V(RHE) - 0,058 \cdot pH \quad 3.5$$

Die DHE unterscheidet sich nun von der RHE derart, dass eine zweite Elektrode vorhanden ist [120]. Durch Anlegen eines Stroms zwischen den beiden Elektroden wird die Elektrolyse des im Elektrolyten vorhandenen Wassers erzwungen, sodass an der negativ polarisierten Platinelektrode Wasserstoff entsteht. Die wasserstoffentwickelnde Elektrode wird bei diesem Aufbau als zeitlich konstante Referenzelektrode verwendet, deren Potential sich an demjenigen der RHE orientiert [120]. Die DHE wurde durch mehrere Forschungsgruppen in die PEM-Brennstoffzelle integriert [121 bis 123].

Auswertung und Genauigkeit

Die Literatur berichtet bezüglich der Genauigkeit der Potentialmessung von zwei möglichen Fehlerquellen: i) die Überspannung der wasserstoffentwickelnden Elektrode [121] und ii) die Fehlpassung der Elektrodenkanten [124, 125].

Zu i): Durch den aufgeprägten Strom befindet sich die DHE nicht im Gleichgewicht und weist daher einen Unterschied zu einer reversiblen Wasserstoffelektrode auf. Diese Nullpunktverschiebung kann durch Differenzbildung ermittelt werden, indem zusätzlich zum normalen Betrieb der DHE das Potential des Platindrahts bei Umspülung mit Wasserstoff aus einer externen Quelle gemessen wird. [121]

Zu ii): Adler et al. [124] haben die Auswirkung einer Fehlpassung der Elektrodenkanten von kathodischer und anodischer Elektrodenschicht auf einem keramischen Elektrolyt zur Sauerstoffionenleitung modelliert. Sie nehmen dabei an, dass die Referenzelektrode auf dem nicht mit Katalysator beschichteten Bereich des Elektrolyten aufliegt, wie es in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Das Membranpotential am Ort der Referenzelektrode stellt dabei das Potential dar, bezüglich dessen die Elektrodenpotentiale verglichen werden.

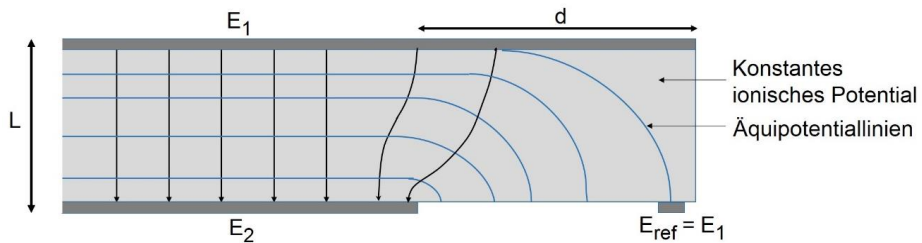


Abbildung 3.1: Modellierung des Verlaufs von Äquipotentiallinien in einem Elektrolyten bei Fehlpassung der Elektroden (adaptiert nach [124]).

Sie fanden heraus, dass die Äquipotentiallinien des Membranpotentials zwischen den Elektroden parallel zueinander verlaufen. Im Randbereich krümmen sie sich jedoch um die Kante der kürzeren Elektrode derart, dass abhängig vom Abstand zur Elektrodenkante schrittweise alle Äquipotentiallinien aus dem Inneren der Membran die Membranoberfläche erreichen. Das von der Referenzelektrode aufgegriffene Elektrolytpotential variiert demnach mit der Position der Referenzelektrode und wird durch das Potential der weiter herausstehenden Elektrode bestimmt. Die Autoren führen den Quotient aus Membrandicke (L) und Fehlpassung (d) ein. Für $L/d > 4$ stellt sich im inaktiven Bereich eines solchen Aufbaus eine Region mit konstantem ionischen Potential ein, bei der die gesamte Membranoberfläche das elektrische Potential der gegenüberliegenden Elektrode aufweist [124]. Aus der vorgestellten Literatur ergeben sich daher für die hier vorliegende Arbeit folgende Schlüsse:

- Stabilisationsdauer: Vor der Verwendung muss das Potential der DHE mindestens 20 min lang stabilisiert werden.
- Fehlpassung der Elektrodenkanten muss vermieden werden: Wenn die Elektrodenkanten, die Größe der kontaktierten Flächen oder die Abstände der Referenzelektroden von der Elektrodenkante nicht einheitlich sind, können die absoluten Potentiallagen der gemessenen Einzelpotentiale auch bei identischem Zellaufbau unterschiedlich sein.
- Absolute Elektrodenpotentiale nicht ableitbar: Für den Einsatz von Nafion 117 als Elektrolytmembran mit einer Dicke von etwa 200 μm , ist die kritische Fehlpassung von $L/d > 4$ bei 0,8 mm erreicht. Bei Fehlpassungen von $L/d < 4$ entspricht die elektrische Position der Referenzelektrode einem unbekannten Zwischenwert. Der Spannungsabfall über der Membran, der bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} etwa 200 mV beträgt, kann in diesem Fall nicht zuverlässig den Einzelelektroden zugeordnet werden. Eine Auswertung der absoluten Potentiale ist in diesem Fall mit einem Fehler von 200 mV behaftet. Es wird jedoch angenommen, dass diese Fehlpassung zeitlich konstant ist und die Änderung der Potentiale verwendet werden können.

3.2.2 Nafionbrücke mit Wasserstoff-Referenzelektrode

Funktionsweise und Genauigkeit

Beim zweiten Konzept der Einzelpotentialmessung wird die Elektrolytmembran über die Zellabmessungen hinaus verlängert, sodass der Elektrolyt außerhalb der Zelle zugänglich ist. Das dort vorliegende Membranpotential wird über eine Referenzelektrode gemessen und die Elektrodenpotentiale werden mit diesem Messwert verglichen. Verschiedene Referenzelektrodentypen wurden hierfür eingesetzt. He et al. [126] haben den herausstehenden Membranstreifen einseitig mit Platinkatalysator beschichtet und diesen in eine Sauerstoffatmosphäre gehalten, um ein stabiles Bezugspotential zu erhalten. Sun et al. [100] haben den Nafionstreifen bei ihren Messungen zusammen mit einer Kalomelektrode in 0,5 M H_2SO_4 getaucht. Millet et al. [127] gehen analog zu Sun et al. [100] vor und treffen dabei die Annahme, dass das Membranpotential an der Stelle der Referenzelektrode demjenigen der Membranmitte entspricht. Sie verteilen daher den Spannungsabfall an der Membran gleichmäßig auf Anode und Kathode. Diese Annahme muss jedoch auf Basis der Studien von He et al. [126] als ungültig angesehen werden. Diese haben, analog zu den Studien von Adler et al. [124] für keramische Elektrolyte, die Potentialverteilung innerhalb der Polymerelektrolyt-Membranen bei Elektrodenfehlpassung untersucht. Ihre Ergebnisse decken sich mit denen von Adler et al. [124] für die DHE aus Abschnitt 3.2.1. Zusätzlich fanden sie heraus, dass das Membranpotential in großem Abstand zur Elektrodenkante selbst bei perfekter Passung der Elektrodenkanten nicht exakt dem Potential der Membranmittellinie entspricht. Es wird stärker von dem Potential der Elektrode mit der schnelleren Kinetik beeinflusst, was sowohl bei der PEM-FC als auch bei der PEM-Elektrolyse die Wasserstoffelektrode darstellt.

Genauigkeit

Bei der Bestimmung der Elektrodenpotentiale mithilfe einer Nafionbrücke und dem zusätzlichen Einsatz einer Referenzelektrode treten demnach dieselben Herausforderungen auf wie bei der DHE. Das Membranpotential am Ort der Referenzelektrode ist aufgrund unvermeidbarer Fehlpassungen der Elektrodenkanten und der unterschiedlichen Kinetik nicht genau bekannt. Aus diesem Grund können die absoluten Lagen der Elektrodenpotentiale nur bestimmt werden, wenn der Zellwiderstand zwischen Referenzelektrode und den Einzelelektroden bekannt ist. Dies kann mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ermittelt werden. Sind die Zellwiderstände nicht der Anoden- und der Kathodenseite zuschreibbar, so können die Referenzelektrodenpotentiale nicht genauer als der Spannungsabfall an der Membran bestimmt werden. In diesem Fall können die Informationen über die relative zeitliche Änderung einer Einzelelektrode jedoch verwendet werden.

3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Der Widerstand von elektrochemischen Zellen setzt sich aus vielen Einzelwiderständen der verschiedenen Zellkomponenten zusammen. So zeigt die elektrochemische Doppelschicht innerhalb der Elektroden ein kapazitives Verhalten, während Diffusionsprozesse zeit- oder frequenzabhängige Widerstände aufweisen [128]. Aus der Überlagerung solcher Einzelphänomene geht die frequenzabhängige Zellimpedanz hervor, die Informationen über die ihr zugrunde liegenden Einzelprozesse enthält. Das Ziel der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) ist es, aus einer frequenzabhängigen Messung der Zellimpedanz Informationen über diese Elementarprozesse zu erhalten.

Für die Durchführung der Messung wird an die zu untersuchende elektrochemische Zelle eine Wechselspannung mit variierender Frequenz angelegt. Diese kann einer Grundspannung aufmoduliert sein, sodass das System in definierten Betriebszuständen vermessen werden kann [129]. Die oszillierende Anregungsspannung wird über einen Potentiostaten an die zu messende Zelle angelegt und bewirkt eine Wechselstromantwort der Zelle. Der Potentiostat ermittelt daraus die Zellimpedanz. Diese ist komplex und besteht aus dem Realteil $\text{Re}(Z)$, dem Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ und dem zwischen den beiden Größen eingeschlossenen Phasenwinkel [128]. Die Messung kann ebenfalls stromgeführt vorgenommen werden.

Zur Auswertung der Impedanzergebnisse muss ein Ersatzschaltbild (ESB) gefunden werden, das den Gegebenheiten in der Zelle angepasst ist. Das ESB setzt sich dabei aus Impedanzelementen zusammen, die in Reihen- oder Parallelschaltung vorliegen können. Ein geeignetes ESB zeichnet sich dadurch aus, dass seinen Elementen physikalische Größen innerhalb der gemessenen Zelle zugeordnet werden können. Die wichtigsten Impedanzelemente sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Impedanzelemente zum Aufbau eines Ersatzschaltbildes.

| Impedanzelement | Katalysator | Mögliche physikalische Bedeutung |
|-----------------|-----------------------------|---|
| R | Widerstand | Elektrolytwiderstand, Durchtrittswiderstand |
| C | Kapazität | Doppelschichtkapazität |
| L | Induktivität | Kabelinduktivität |
| CPE | Konstantes Phasenelement | Ähnlich eines Kondensators |

Sie umfassen Widerstände, Kapazitäten, Induktivitäten und konstante Phasenelemente. Letztere verhalten sich wie Kondensatoren, weisen jedoch zusätzlich noch eine frequenzunabhängige Phasenverschiebung auf [129]. Parallelgeschaltete Elemente werden im Fließtext dabei in Klammern gesetzt. In Reihe geschaltete Elemente werden im Fließtext hintereinander geschrieben. Die Zellimpedanz kann in einem Nyquistdiagramm graphisch dargestellt werden. Hierbei werden für alle Frequenzen der

jeweilige Realteil der Impedanz auf der Abszisse und der negative Imaginärteil der Impedanz auf der Ordinate aufgetragen. Die modifizierte Randles Zelle stellt ein häufig verwendetes ESB dar. Diese ist in Abbildung 3.2 a) gezeigt und das daraus entstehende Impedanzspektrum in Abbildung 3.2 b).

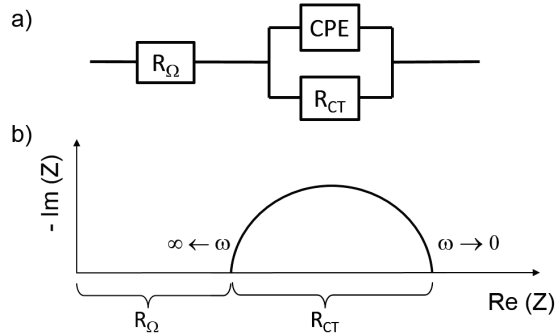


Abbildung 3.2: a) ESB einer modifizierten Randles Zelle. b) Nyquistdiagramm der Impedanz einer modifizierten Randles Zelle (nach [128, S. 158]).

Die modifizierte Randles Zelle entspricht dabei dem einfachsten ESB einer Elektrolysezelle. Es besteht aus einer Parallelschaltung der Elemente R_{CT} und CPE zu denen ein weiterer Widerstand R_Ω in Reihe geschaltet ist. Die Parallelschaltung aus R und CPE, das sogenannte (R-CPE)-Glieder, ergibt in der Nyquistdarstellung einen abgeflachten Halbkreis. Im ESB in Abbildung 3.2 beschreibt $(R_{CT}\text{CPE})$ dabei eine elektrochemische Reaktion mit Ladungsdurchtritt an der Elektrode. R_{CT} steht für den Durchtrittswiderstand (CT, *engl. charge transfer*) und aus CPE kann die Doppelschichtkapazität errechnet werden. Der Halbkreis ist um den ohmschen Zellwiderstand R_Ω nach rechts verschoben. R_Ω kann aus dem hochfrequenten Schnittpunkt des Halbkreises mit der Realachse abgelesen werden. [128, S. 90]

Die Auswahl des optimalen Ersatzschaltbildes stellt eine Herausforderung bei der Impedanzspektroskopie dar. Die am häufigsten für die PEM-Elektrolyse verwendeten Ersatzschaltbilder enthalten entweder ein oder zwei (R-CPE)-Glieder. Badwal et al. [78] nutzen einen einzelnen Halbkreis zur Modellierung der Impedanz und messen die Impedanz von Elektrolysezellen stromdichtekontrolliert bei 1 A cm^{-2} . Rasten et al. [81] verwenden ein ESB mit zwei (R-CPE)-Gliedern (Abbildung 3.3) und einem Widerstand für den Elektrolyten: $R_\Omega(R_2\text{CPE}_2)(R_{CT}\text{CPE}_{DL})$. Dieses ESB wird auch von weiteren Gruppen verwendet [100]. Hierbei repräsentieren R_Ω den ohmschen Widerstand, R_{CT} den Durchtrittswiderstand und CPE_{DL} enthält sowohl die Doppelschichtkapazität, als auch die Pseudokapazität der IrO_2 Elektrode (DL, *engl. double layer*). Über die Bedeutung des zweiten Halbkreises $R_2\text{CPE}_2$ sind sich Rasten et al. [81] jedoch im Unklaren. Sie vermuten, dass er entweder aus der Diffusion von Protonen innerhalb der Oxidschicht stammt, oder beide Halbkreise mit Teilschritten der Sauerstoffentwicklung verknüpft sind. Hu et al. [130] verwenden ebenfalls zwei (R-CPE)-Glieder wie in Abbildung 3.3 und ordnen diese zwei unterschiedlichen Prozessen zu. Den niederfrequenten Halbkreis

($R_{CT}CPE_{DL}$) ordnen sie der Durchtrittsreaktion zu. Den hochfrequenten Halbkreis (R_2CPE_2) ordnen sie der Impedanz der Oxidschicht zu. R_2 steht dabei für den Widerstand der Oxidschicht und CPE_2 für deren Kapazität.

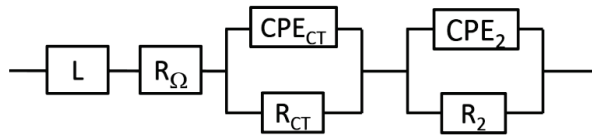


Abbildung 3.3: Ersatzschaltbild mit zwei Halbkreisen.

Selbige Deutung wenden auch Ma et al. [85] für ihre Messungen an RuO_2 . Dedigama et al. [131] beobachten bei niedrigen Zellspannungen ($< 1,7$ V) nur einen Halbkreis, den sie mit der Durchtrittsreaktion der Sauerstoffentwicklung erklären. Hierbei treffen sie die Annahme, dass die kathodische Wasserstoffentwicklung aufgrund ihrer schnelleren Kinetik für die Impedanz vernachlässigbar ist. Bei hohen Zellspannungen (2,3 V) beobachten sie im niederfrequenten Teil des Spektrums einen zusätzlichen Halbkreis, den sie mit dem limitierten Zugang von Reaktionswasser zur Elektrode assoziieren. Dass der zusätzliche Halbkreis mit einem Massentransport assoziiert ist, bestätigen die Autoren durch die Abhängigkeit dieses Phänomens vom eingestellten Wasserdurchfluss. Sie verwenden daher für 2,3 V ein Ersatzschaltbild mit zwei (R-CPE)-Gliedern, das sie für 1,7 V vereinfachen: 2,3 V: $R_Ω(R_{CT}CPE_{CT})(R_bCPE_2)$, und $< 1,7$ V: $R_Ω(R_{CT}CPE_{CT})$.

Die aus der Literatur gewonnenen Informationen führen zu folgenden Erkenntnissen und Schlussfolgerungen bezüglich der Auswertung der Impedanzdaten von Einzelzellen in dieser Arbeit:

- Anzahl der Halbkreise variiert: Die Anzahl der Halbkreise in Impedanzspektren kann abhängig sein von den Betriebsbedingungen. Es werden zur Auswertung ein oder zwei (R-CPE)-Glieder, also Halbkreise angesetzt.
- Zuordnung der Halbkreise variiert: Bei Existenz von mehr als einem Halbkreis wird in jedem Fall ein Halbkreis der Sauerstoffentwicklung zugeordnet. Tritt ein weiterer Halbkreis bei höheren Frequenzen auf, so kann er der Oxidschicht zugeordnet werden. Tritt er bei niedrigeren Frequenzen auf, kann er einem Massentransportphänomen zugeschrieben werden. Die Wasserstoffelektrode wird oft als vernachlässigbar angesehen.
- Fallabhängige Auswahl des Ersatzschaltbildes: Das zu verwendende Ersatzschaltbild muss anhand der beobachteten Spektren ausgewählt werden. Es kann abhängig von den Betriebsbedingungen sein.

4 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel wird das experimentelle Vorgehen der Probenherstellung und Durchführung der Messungen vorgestellt. In Abschnitt 4.1 wird zunächst das Vorgehen bei der ex situ Charakterisierung von Katalysatoren erläutert. Daran schließen sich in Abschnitt 4.2 die Beschreibung des Aufbaus und der Messung von Einzelzellen an. Insbesondere wird auf den Aufbau eines Langzeitteststandes eingegangen. In Abschnitt 4.3 wird die Durchführung der allgemeinen Methoden erklärt und das Kapitel mit einer Fehlerbetrachtung in Abschnitt 4.4 abgeschlossen.

4.1 Charakterisierung von Katalysatoren mit der RDE

In diesem Abschnitt wird die Präparation der Katalysatorschichten auf der RDE und die sich daran anschließende Charakterisierung im drei-Elektroden-Aufbau vorgestellt.

4.1.1 Herstellen von Katalysatorschichten

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Katalysatoren wurden die Katalysatorpulver zunächst zu Dispersionen verarbeitet. Diese wurden anschließend auf eine rotierende Scheibenelektrode (RDE, *engl. rotating disk electrode*) aufgebracht und getrocknet. Für die Herstellung der Dispersion wurden 48,9 mg der pulverförmigen Katalysatorproben in ein Glasvial eingewogen und anschließend 20 Gew.-% der Katalysatoreinwaage an Ruß hinzugegeben (Vulkan XC72). Zusätzlich wurden 8 ml Reinstwasser (18,6 MΩ), 1,940 ml Isopropanol (analysenrein) und 60 µl Nafionlösung (15 Gew.-% in Isopropanol) als Binder hinzugegeben. Wenn die eingewogene Katalysatormasse von dem vorgegebenen Wert abwich, wurden die Volumina der Lösungsmittel und des Nafions entsprechend angeglichen, sodass das Massenverhältnis von Katalysator zu Nafion in jedem Fall 0,183 betrug. Dieses Feststoffverhältnis zeigte in Vorversuchen die höchste Aktivität und beste Verarbeitbarkeit derjenigen Tinten, die eine gute Haftfestigkeit auf der rotierenden Scheibenelektrode aufwiesen. Die Dispersionen wurden durch Schütteln homogenisiert und für eine Dauer von 10 min mit einer Sonotrode (BANDELIN KE76) dispergiert. Dabei befand sich das Glasvial in einem Wasserbad zum Abführen der beim Dispergierprozess entstehenden Wärme.

Für die Herstellung der Elektrodenschichten auf der RDE (PINE Instrumentation, Modell AFE3T050GC, 5 mm) wurden die Scheibenelektroden in 2-Propanol und Reinstwasser im Ultraschallbad gereinigt. Unmittelbar nach dem Dispergierschritt der Tinte wurde ein Aliquot von 10 µl auf die trockene Glaskohlenstoffoberfläche aufgetragen. Die RDE wurde zum Trocknen für 30 min unter einem Abdeckglas im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

4.1.2 Messung im drei-Elektroden-Aufbau

Die elektrochemische Charakterisierung wurde in einer Glaszelle im 3-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Dieser ist in Abbildung 4.1 skizziert. Er besteht aus der Arbeitselektrode (AE), der Gegenelektrode (GE) und der Referenzelektrode (Referenz), die zusammen in einen gemeinsamen Elektrolyten eintauchen.

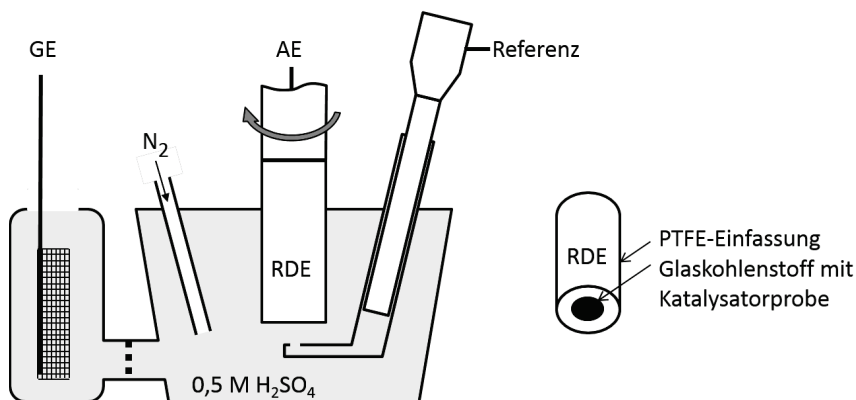


Abbildung 4.1: Drei-Elektroden-Aufbau zur Charakterisierung von Katalysatorproben auf der rotierenden Scheibenelektrode.

Hierbei wurde die RDE mit der zu untersuchenden Katalysatorschicht als Arbeitselektrode und ein Platinnetz als Gegenelektrode verwendet. Als Referenzelektrode kam eine Wasserstoff-Referenzelektrode des Typs HydroFlex® der Firma Gaskatel zum Einsatz, die mithilfe einer Haber-Luggin Kapillare etwa 4 mm unter der Arbeitselektrode platziert wird. Als Messelektrolyt wurde 0,5 M H₂SO₄ (analysenrein) verwendet. Die Glaszelle wurde durch einen Thermostaten auf 24,5 °C temperiert. Ab 15 min vor und während der gesamten Messung wurde der Elektrolyt mit Stickstoff (Reinheit 99,999 %) durchspült (etwa eine Blase pro Sekunde), um reproduzierbare Ausgangsbedingungen bezüglich der gelösten Gase für den Vergleich der Katalysatorproben zu garantieren. Die RDE wurde durch einen Rotator (CPR von PINE Instrumentation) elektrisch kontaktiert. Der gesamte Versuchsaufbau befand sich in einem Faradaykäfig zur Abschirmung gegen äußere elektromagnetische Störfelder. Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden die drei Elektroden mit einem Potentiostat (Biologic SP50) kontaktiert und die Messung mithilfe der Software EC-Lab durchgeführt.

Das Messprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren besteht aus einer Abfolge von vier Einzelschritten, die in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Im ersten Schritt wird der ohmsche Widerstand der Messzelle bestimmt. Der ermittelte Wert wurde in den nachfolgenden Messschritten zwei bis vier für die iR-Korrektur genutzt, indem er während der Messungen zu 85 % korrigiert wurde [132]. Im zweiten Schritt wurden die Proben 100 Zyklen lang zwischen 0,4 und 1,4 V zyklisiert, um reproduzierbare Oberflächenzustände zu erzeugen und die Katalysatoroberfläche somit zu

konditionieren. Im dritten Schritt folgte die Aufzeichnung der Zyklovoltammogramme mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit. Die Auswahl des Potentialintervalls von 0,4 bis 1,4 V(RHE) erfolgte hierbei basierend auf den Erkenntnissen aus den Kapiteln 2.4.2 und 3.1.1. Für die Auswertung wurde jeweils der letzte Zyklus einer jeden Vorschubgeschwindigkeit verwendet. Den vierten und letzten Schritt des Testprotokolls stellt ein LSV (*engl. linear sweep voltammogram*) dar, bei dem die RDE mit 1600 Umdrehungen pro Minute rotiert wurde.

Tabelle 4.1: Messprotokoll für die Katalysatorcharakterisierung.

| Schritt | Ziel | Intervall in V(RHE) | Vorschubgeschw. v in mV/s | Anzahl |
|---------|----------------------------------|------------------------|------------------------------|--------|
| 1 | Messung des ohmschen Widerstands | | | |
| 2 | CV - Konditionierung | 0,4 – 1,4 | 400 | 100 |
| 3 | CV - Datenaufzeichnung | 0,4 – 1,4 | 300, 200, 100, 50, 30, 20 | 4 |
| | CV - Datenaufzeichnung | 0,4 – 1,4 | 10, 5 | 2 |
| 4 | LSV - Datenaufzeichnung | 0,8 – 1,8 | 5 | 1 |

4.2 Aufbau und Betrieb von Einzelzellen

4.2.1 Zellkomponenten und Zellaufbau

Der schematische Aufbau einer der Elektrolyse-Einzelzellen ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Einzelzellen haben eine Querschnittsfläche von 9 x 9 cm² mit einer aktiven Zelloberfläche von 17,64 cm² (42 x 42 mm²). Die Einzelkomponenten werden im Folgenden vorgestellt.

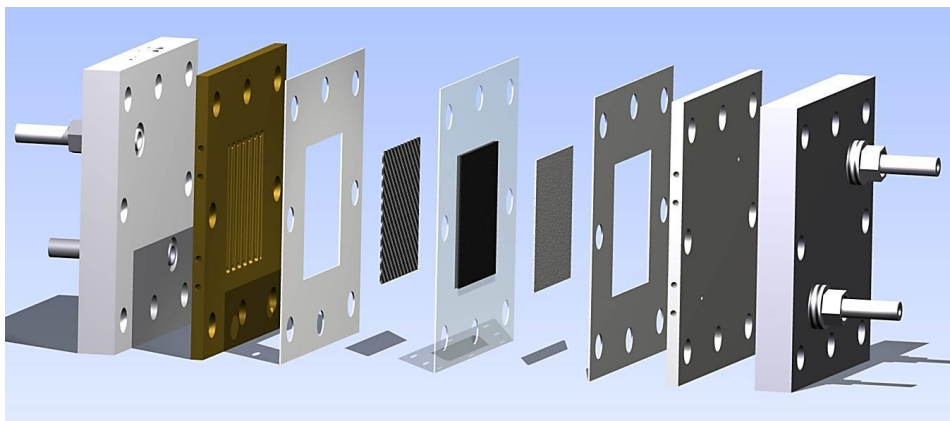


Abbildung 4.2 Schematische Darstellung des Zellzusammenbaus von Einzelzellen.

CCM

Die CCM hat im trockenen Zustand Abmessungen von $9 \times 9 \text{ cm}^2$. Sie ist auf einer Fläche von $48 \times 48 \text{ mm}^2$ beidseitig mit Elektrodenschichten versehen (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Stromkollektoren

Die beiden Stromkollektoren (Anode und Kathode) weisen eine Fläche von jeweils $17,64 \text{ cm}^2$ ($42 \times 42 \text{ mm}^2$) auf und stehen in flächigem Kontakt zur an sie angrenzenden Elektrodenschicht. Sie legen daher die aktive Zellfläche auf $17,64 \text{ cm}^2$ fest. Die verbleibende Querschnittsfläche ist durch elektrisch isolierendes Dichtungsmaterial bedeckt und daher inaktiv. Die Stromkollektoren versorgen die Elektrodenschichten mit Wasser, transportieren die Produktgase von der Elektrodenschicht ab und übernehmen gleichzeitig den elektrischen Kontakt der Elektroden. Aus diesem Grund kommt der elektrischen Leitfähigkeit und dem Kontaktwiderstand eines Stromkollektors eine hohe Bedeutung zu.

Kathodenseitig wird als Stromkollektor Kohlenstoffpapier (Toray TGP-H-120) verwendet. Dieses weist gute elektrische und thermische Leitfähigkeiten auf und ist bei den kathodischen Potentialen im Elektrolysebetrieb ($< 0 \text{ V RHE}$) elektrochemisch stabil. Es ist zudem kompressibel und kann somit Dickenschwankungen in der Zelle ausgleichen.

Anodenseitig werden poröse Sinterkörper aus Titan verwendet. Titan ist bei den Anodenpotentialen im Elektrolysebetrieb ($> 1,4 \text{ V RHE}$) elektrochemisch vergleichsweise stabil. Die Sinterkörper sind mechanisch inkompressibel. In dieser Arbeit wurden die zwei Sinterkörpertypen T3 und T10 der Firma GKN eingesetzt, die aus gesinterten Pulverschüttungen von Titanpartikeln der mittleren Partikelgröße $3 \mu\text{m}$ (T3) und $10 \mu\text{m}$ (T10) bestehen. Die Dicken der Sinterkörper variierten zwischen $1,4$ und $1,6 \text{ mm}$. Diese Dickenschwankungen wurden bei der Wahl der Dicke des Dichtungsmaterials berücksichtigt.

Bipolarplatte mit Strömungsverteiler

Die Bipolarplatten (BPP) mit eingearbeitetem Strömungsverteiler in Form einer Mäanderstruktur bestehen aus mit Platin beschichtetem Titan. Die kathodische BPP ist gegen Wasserstoffversprödung zusätzlich noch mit Gold beschichtet. Die Bipolarplatten verfügen über seitliche Bohrungen, an denen die Zellspannung abgegriffen wird.

Dichtungen

Die Zellen wurden mit Dichtungsfolien aus den Materialien Silikon und Teflon abgedichtet. Passende Formen wurden aus größeren Folien ausgestanzt. Die Dichtungen bedecken die gesamte, nicht durch die Stromkollektoren bedeckte Zellfläche. Das weiche Silikonmaterial ist hierbei durch seine hohe Flexibilität besonders geeignet, um Dickenschwankungen auszugleichen, und das PTFE-Material garantiert beim Zusammenbau bei Raumtemperatur eine weitgehend inkompressible Dichtungsdicke. Die verwendeten Dichtungen und Stromkollektoren sind im Anhang in Tabelle 13.3 angegeben. Aufgrund der geringen Maßhaltigkeit der Sinterkörper in Bezug auf deren Dicke, insbesondere des Produkttyps T3, musste der anodische Dichtungsansatz auf die

Dicke des verwendeten Sinterkörpers angepasst werden. Zusätzlich erforderten die hohen Dickenvariationen innerhalb eines Sinterkörpers die Verwendung einer zweiten Lage des kompressiblen Kohlepapiers, um auf der gesamten Zellfläche einen ausreichenden Anpressdruck zu erreichen. Die späteren Messungen wurden mit den Sinterkörpern des Typs T10 durchgeführt. Dieser wies eine höhere Maßhaltigkeit und geringere Dickenvariationen innerhalb der Sinterkörper auf als T3. Daher wurde bei T10 nur eine Lage Kohlepapier verwendet.

Endplatten

Die Endplatten aus Edelstahl nehmen die Schrauben zur Verspannung der Zelle auf und enthalten zusätzlich die Anschlüsse für das Elektrolysewasser und dienen zur elektrischen Kontaktierung. Es besteht ein flächiger elektrischer und mechanischer Kontakt zur jeweiligen metallischen BPP. Durch Einschraubungen mit O-Ring-Dichtungen wird das Elektrolysewasser ohne Kontakt zur Endplatte in den Strömungsverteiler geleitet. Die Endplatten haben eine Dicke von 1 cm.

Zellaufbau

Beim Zellzusammenbau wurden die CCMs entweder trocken (Kapitel 6) oder feucht (Kapitel 8) zwischen die beiden Stromkollektoren und das Dichtungsmaterial gelegt (siehe Tabelle 13.3). Die Zelle wurde anschließend mit acht Schrauben des Typs M6 mit den Drehmomenten 2 – 4 – 6 – 7,4 – 7,4 Nm über Kreuz verspannt.

4.2.2 Herstellung der CCM

Für die Einzelzelltests in dieser Arbeit wurden mit Katalysator beschichtete Membranen (CCM, engl. catalyst coated membrane) verwendet. Diese wurden entweder vom Projektpartner SolviCore bezogen (Kapitel 6 und 7) oder am IEK-3 selbst hergestellt (Kapitel 8). Die am IEK-3 gefertigten CCMs wurden mithilfe der Rakelmethode und anschließend Decal-Prozess hergestellt. Hierfür wurde der zu verwendende Katalysator zunächst zusammen mit Ionomer im Massenverhältnis in dem Lösungsmittel einem alkoholischen Lösungsmittel zu einer Tinte verarbeitet und diese anschließend mithilfe eines Tischrakels auf eine Transferfolie aufgetragen. Nach dem Trocknen wurden die Elektrodenschichten bei 130 °C mit der Nafionmembran heißverpresst. In dieser Arbeit wurden CCMs mit unterschiedlichen Anodenkatalysatoren und variierender Katalysatorbeladung untersucht. Ein Überblick über alle CCMs ist im Anhang in Tabelle 13.3 gegeben.

4.2.3 Beschichten von Sinterkörpern

Durch eine Beschichtung mit Platin soll die Zunahme des Widerstands reduziert werden. Die Idee der Edelmetallbeschichtung von Sinterkörpern ist literaturbekannt [82, 100, 133, 134]. Das verwendete Vorgehen wurde jedoch im Rahmen dieser Dissertation erarbeitet und besteht aus drei Schritten: dem Abschleifen der Oberfläche, dem anschließenden Beschichtungsprozess und dem Überprüfen der Wasseraufnahme.

1. Abschleifen der Oberfläche

Im ersten Schritt werden sowohl lose Oberflächenoxide entfernt, als auch die herstellungsbedingte Oberflächenrauigkeit reduziert. Dies ist notwendig, da Sievert et al. [133] herausgefunden haben, dass die kritische minimale Katalysatorbeladung auf der Anode durch die Oberflächenrauigkeit des Stromkollektors beeinflusst wird. Der Sinterkörper wurde für den Polierprozess mit Epoxidharz an einem Aluminiumhalter befestigt und anschließend in einer halbautomatischen Poliermaschine mit Sandpapieren der Körnungen 1200, 2400 und 4000 bei einer Stempelkraft von 15 N (Fläche des Stromkollektors 17,64 cm²) beidseitig abgeschliffen. Sowohl Epoxidharz als auch die Schleifrückstände wurden anschließend in einer einstündigen Behandlung mit Aceton im Ultraschallbad entfernt.

2. Edelmetallbeschichtung

Im zweiten Schritt wird der Sinterkörper zunächst im Vakuumschrank 30 min lang bei < 10 mbar und 40 °C getrocknet und anschließend mit einem Laborsputtercoater (Quorum Q150T ES) mit einem Sputterstrom von 30 mA für 6 min mit Platin beschichtet. Platin wurde ausgewählt, da es im Vergleich zu Gold bei konstant hohen Potentialen von 1,9 V(RHE) keine Auflösung zeigt. Diese Aussage geht aus dem Vergleich zweier Literaturstellen von Serhiy et al. [91, 135] hervor.

3. Überprüfen der Durchdringbarkeit

Im Anschluss an den Beschichtungsschritt wird bei jedem Sinterkörper überprüft, ob er einen applizierten Wassertropfen aufsaugt. In beschichtete Sinterkörper des Typs T3 dringt ein solcher Tropfen nicht ein, während dies bei Sinterkörpern des Typs T10 unmittelbar geschieht. Beschichtete Sinterkörper des Typs T3 zeigen im Zellbetrieb zudem schlechtere Zelleistungen als im unbeschichteten Zustand (mehr als 200 mV höhere Zellspannungen bei einer Stromdichte von 2 A cm⁻²). Sinterkörper des Typs T3 können daher nicht im polierten und beschichteten Zustand eingesetzt werden. Für die Beschichtung wurden daher nur die Sinterkörper des Typs GKN T10 ausgewählt.

Nach der Veredelung zeigt die Oberfläche im Lichtmikroskop eine Farbänderung, die in Abbildung 4.3 gezeigt ist.

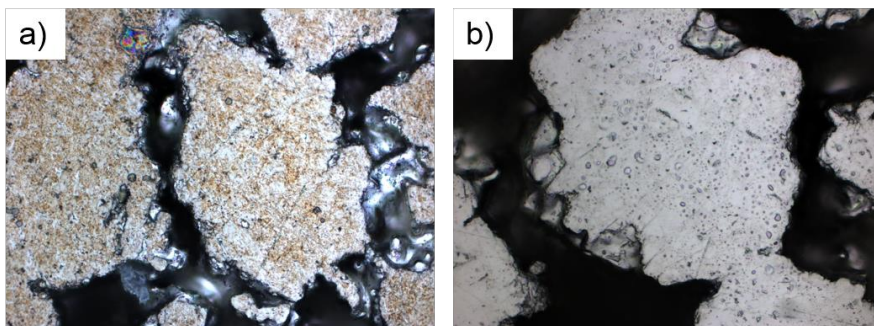


Abbildung 4.3: Mikroskopieaufnahmen eines Sinterkörpers T10 in den Zuständen: a) abgeschliffen und b) abgeschliffen und mit Platin besputtert.

Es ist erkennbar, dass die Platinschicht gleichmäßig auf den Flächen liegt und die Porenstruktur auch nach der Beschichtung weiterhin vorhanden ist. Die Schichtdicke der aufgetragenen Platinschicht wurde an einem Querschnitt im Rasterelektronenmikroskop charakterisiert und zu etwa 200 nm bestimmt. Die dazugehörige REM-Aufnahme ist im Anhang gezeigt.

4.2.4 Messung der Elektrodenpotentiale im Zellbetrieb

Für die Einzelzellmessungen in dieser Arbeit wurden Referenzelektroden eingesetzt um die zeitlichen Veränderungen der beiden Elektrodenpotentiale getrennt voneinander angeben zu können. Die beiden hierfür eingesetzten Konzepte sind bereits in Abschnitt 3.2 vorgestellt worden. Bei beiden Konzepten wird eine Referenzelektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht. Das Kathodenpotential ergibt sich durch die Potentialdifferenz zwischen der kathodischen Bipolarplatte und der Referenzelektrode. Entsprechendes gilt für die Anode. Hierbei ist zu beachten, dass das Elektrodenpotential an der Bipolarplatte abgegriffen wird und sich in diesem Fall von demjenigen der Elektrodenschicht durch den Spannungsabfall am Stromkollektor unterscheidet [125]. Die Aufbauten für beide Methoden werden im Folgenden vorgestellt.

Dynamische Wasserstoff Referenzelektrode (DHE)

Zur Herstellung der DHE wurden zwei Platindrähte mit einem Durchmesser von jeweils 0,1 µm parallel zueinander auf die Kathodenseite der Membran platziert und dort durch Heißpressen mit einem Streifen Nafion 212 fixiert. Abbildung 4.4 zeigt den Aufbau.

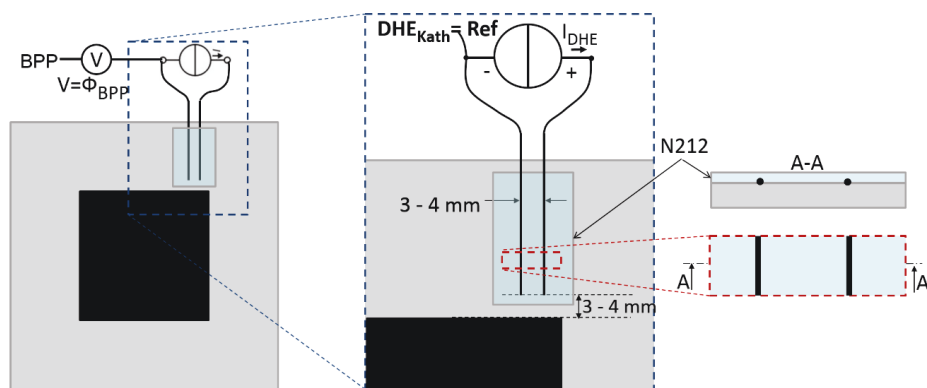


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der DHE Referenzelektrode.

Zwischen den beiden Platindrähten wurde mit einem SP50 Potentiostaten ein konstanter Strom angelegt und die sich einstellende elektrische Spannung U_{DHE} zwischen den Drähten aufgezeichnet. Der Strom wurde so gewählt, dass die Spannung zwischen 1,7 und 1,8 V lag, was bei absoluten Strömen von 6 bis 14 µA der Fall war. Dies entspricht Stromdichten an der Drahtoberfläche von 1 bis 2,2 mA cm⁻² und damit den in der Literatur verwendeten Stromdichten [120]. Die verwendeten Ströme sind im Anhang in Tabelle 13.3 angegeben. Bei allen gewählten Strömen, stieg die Spannung mit der Zeit

an, jedoch war der Anstieg in dem gewählten Bereich kleiner als 50 mV über eine Messdauer von 45 min. Die negative Elektrode wurde als Referenzelektrode verwendet. Die Messung der Zell-Einzelpotentiale wurde durch den im Langzeittestand vorhandenen Datenlogger der Firma Keithley durchgeführt. In allen Fällen ist die Abweichung der Gesamtzellspannung von der Summe der Einzelzellpotential-Beträge geringer als 1 mV. Da nur ein Potentiostat zur Verfügung stand, wurden die Referenzelektrodenmessungen mit der DHE nicht kontinuierlich, sondern in zeitlichen Abständen von 3 bis 6 Tagen durchgeführt. Dabei wurde die DHE jedes Mal 45 min lang betrieben, bevor die Einzelpotentiale aufgezeichnet wurden. Innerhalb dieser Zeit stellte sich ein stabiler Wert für U_{DHE} ein. Nach dieser Einfahrzeit wurden die Potentiale über eine Periode von fünf Minuten ausgewertet. Der Mittelwert wird als Einzelpotential und die Standardabweichung als Messfehler herangezogen. Der Zellaufbau der Messungen, die mit der DHE ausgestattet waren, wies ein Kohlepapier mit um einen Millimeter längerem Kantenmaß auf als das des verwendeten Sinterkörpers. Die kathodisch kontaktierte Fläche ist somit in diesen Experimenten größer als die anodisch kontaktierte Fläche. Dies entspricht einer aufbaubedingten Fehlpassung und führt gemäß Abschnitt 3.2.1 dazu, dass die absoluten Potentiallagen der Elektrodenpotentiale nicht bewertet werden dürfen.

Referenzelektrode in Kombination mit einer Nafionbrücke

Bei der zweiten Methode wird das Elektrodenpotential gegen eine externe Wasserstoff-Referenzelektrode gemessen, indem diese in Kontakt zum Polymerelektrolyt gebracht wird. Der Messaufbau ist in Abbildung 4.5 a) dargestellt.

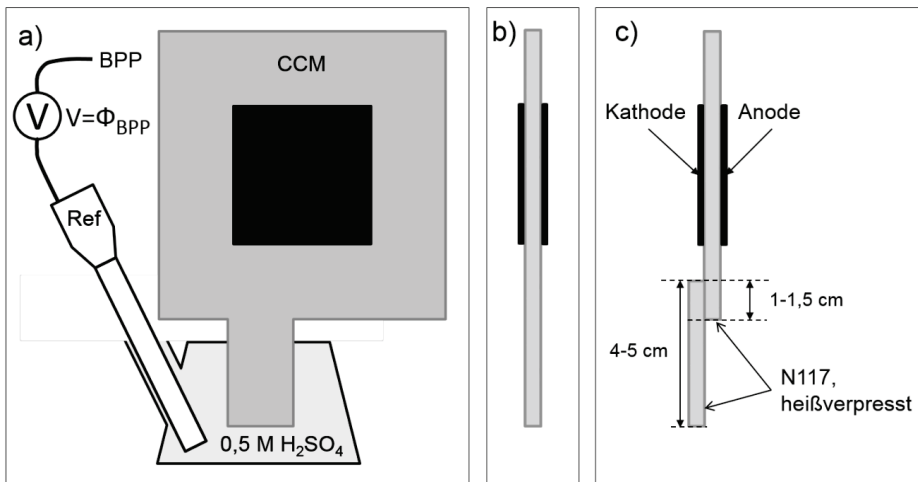


Abbildung 4.5: Nafionbrücke zur Messung der Einzelpotentiale mittels externer Referenzelektrode. a) Messaufbau zur Bestimmung des Elektrodenpotentials. b) Bei den am IEK-3 hergestellten CCMs ist die Nafionmembran bereits verlängert ausgeführt. c) Bei den kommerziellen CCMs wurde ein Streifen N117 auf die Membran aufgepresst.

Der Kontakt zwischen der externen Referenzelektrode „Ref“ und der Nafionmembran wird aufgebaut, indem eine Verlängerung der Membran aus der Zelle heraus und in ein unter der Messzelle angeordnetes Becherglas geführt wird. Dort taucht sie zusammen mit der Referenzelektrode in den Elektrolyten (0,5 M H_2SO_4) ein. Die Verlängerung der Elektrolytmembran wurde auf zwei unterschiedliche Arten realisiert. Für die am IEK-3 hergestellten CCM wurde bereits während des Heißpressvorgangs eine Membran mit integriertem Nafionstreifen eingesetzt, wie in Abbildung 4.5 b) dargestellt ist. Für die kommerziellen CCMs hingegen wurde ein Streifen N117 durch Heißpressen auf die kathodische Seite der CCM gepresst (Abbildung 4.5 c). Bei diesem Konzept wurden die Elektrodenpotentiale im Betrieb kontinuierlich aufgezeichnet.

4.2.5 Aufbau eines Mehrfachteststandes für Einzelzellalterung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Langzeitverhalten von Einzelzellen untersucht. Hierfür wurde ein eigener Teststand konzipiert, aufgebaut und erfolgreich eingesetzt. Als Grundlage für die Konzeption des Teststands wurden die Ergebnisse der Literaturrecherche in Abschnitt 1.1 verwendet. Diese hat gezeigt, dass die Langzeitstabilität der Zelleistung stark von der Qualität des Elektrolysewassers abhängig ist. Insbesondere die Kathodenseite kann durch Metallkationen von Nickel, Eisen oder Kupfer vergiftet werden. Diese Erkenntnis wurde folgendermaßen berücksichtigt:

- Wenig metallische Bauteile: Minimierung des Fremdioneneintrags in die Zelle durch reduzierten Einsatz von metallischen Bauteilen.
- Reinstwasser: Verwendung von Reinstwasser für die Elektrolyse.
- Aufreinigung: Einsatz von Ionentauscher im Wasserkreislauf zur Aufrechterhaltung der Wasserreinheit.

Ein Foto des Teststands ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

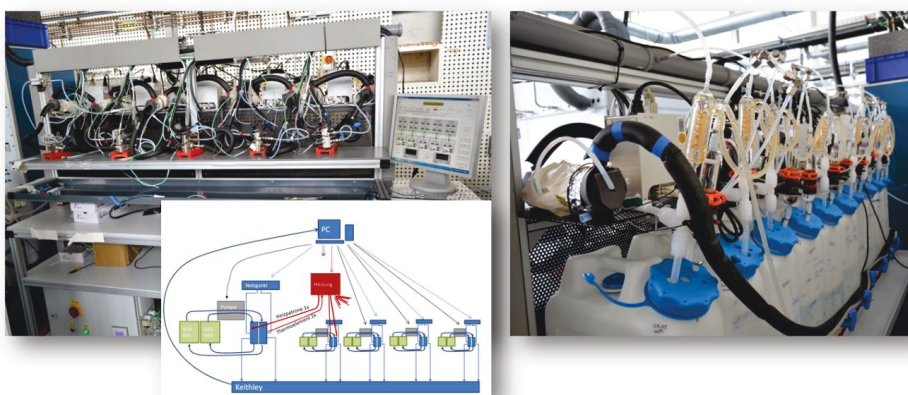


Abbildung 4.6 Teststand für die Langzeituntersuchung von Einzelzellen. Der Teststand ermöglicht das simultane Messen von fünf Elektrolysezellen.

Alle Einzelzelltests wurden mit kathodischer und anodischer Wasserzirkulation durchgeführt (25 ml min^{-1}). Jeder Messplatz verfügt über zwei getrennte Wasserkreisläufe für die individuelle Versorgung von Anode und Kathode. Auf diese Weise wirken sich Verunreinigungen oder Korrosionserscheinungen einer Elektrode über den Wasserkreislauf nicht auf die weiteren Zellen aus. Das Wasser in jedem Kreislauf wird mittels einer eigenen Ionenaustauscheinheit gereinigt, um ionische Kontaminationen des Elektrolysewassers zu entfernen, bevor es erneut in die Zelle eintritt. Nach dem Reinigungsschritt wird das Wasser auf die angestrebte Zelltemperatur erwärmt. Die Messplätze verfügen weiterhin über eine geregelte, elektrische Heizung, die eine konstante Zelltemperatur garantiert. Hierdurch können sowohl die stärkere Wärmeentwicklung bei hohen Zellstromdichten als auch Änderungen der Umgebungstemperatur ausgeglichen werden. Der elektrische Strom für die Elektrolysereaktion wird durch Netzgeräte des Typs TDK Lambda GEN20-76 über Lastkabel auf die Zellen aufgeprägt. Die Messung der Zellspannung erfolgt an den Bipolarplatten über separate Prüflleitungen mit Hilfe eines Datenloggers (Keithley, Model 2701). Die Netzgeräte, Schlauchpumpen, elektrischen Heizkreise und die Spannungsabgriffe der fünf Messplätze werden durch eine LabVIEW-basierte Auswertesoftware angesteuert und ausgelesen. Um den Metallionengehalt des Elektrolysewassers so gering wie möglich zu halten, wurden beim Aufbau des Teststands alle Komponenten mit Kontakt zum Elektrolysewasser aus den Materialien PTFE, PFA oder Glas gefertigt. Die Verwendung von metallischen Bauteilen mit Kontakt zum Elektrolysewasser wurde auf die Edelstahlverschraubungen zur Schlauchverbindung begrenzt.

4.2.6 Polarisationskurven

Polarisationskurven an Einzelzellen wurden stromkontrolliert durchgeführt. Hierfür wurde die Stromdichte beginnend von $0,03 \text{ A cm}^{-2}$ (Kapitel 6) beziehungsweise von $0,01 \text{ A cm}^{-2}$ (Kapitel 7) schrittweise bis 3 A cm^{-2} erhöht. Jede Stromdichte wurde hierbei eine Minute lang gehalten und die Zellspannung am Ende der Haltezeit abgelesen. Innerhalb dieser Zeit veränderte sich die Zellspannung um weniger als 2 mV. Der Teststand wurde derart ausgelegt, dass im Zusammenhang mit Polarisationskurven keine stromlosen Zeitintervalle auftreten.

4.2.7 Impedanzspektroskopie an Einzelzellen

Die Impedanzspektroskopie an Einzelzellen wurde mit einem Potentiostaten (Biologic HCP1005 mit 100 A Booster) durchgeführt. Die Arbeitselektrode wurde mit der Zellanode verbunden. Gegen- und Referenzelektrode wurden mit der Zellkathode verbunden. Für Impedanzmessungen während Langzeitexperimenten musste der Elektrolysestrom am Netzgerät des Langzeitteststands gestoppt werden. Die Last- und Prüfkabel wurden anschließend von der Zelle entfernt. Sowohl die Wasserversorgung, als auch die Thermoelemente und Heizpatronen blieben dabei jedoch unverändert. Anschließend wurden Last- und Prüfkabel des Potentiostaten an die Zelle angeschlossen, was etwa

fünf Minuten dauerte. Aufgrund dieses notwendigen Umbaus ist jede Impedanzmessung während eines Langzeitexperiments mit einer vorhergehenden Unterbrechung des Laststroms von etwa fünf Minuten gekoppelt. Dieser Sachverhalt wird in der Ergebnisdiskussion in Kapitel 6 aufgegriffen.

Die Impedanzmessungen wurden galvanostatisch bei nacheinander 0,056 – 0,113 – 1 – 1,5 und 2 A cm⁻² durchgeführt. Vor jeder Impedanzmessung wurde die entsprechende Stromdichte zunächst mindestens drei Minuten lang ohne Wechselstromamplitude angelegt, um die zeitliche Stabilität der Zellspannung bei dem jeweiligen Strom zu überprüfen. Anschließend wurde die Impedanz beginnend bei der höchsten Frequenz gemessen. Das Messprotokoll ist in Tabelle 4.2 angegeben.

Tabelle 4.2: Protokoll zur Messung der Impedanz von Einzelzellen.

| Stromdichte in A cm ⁻² | Amplitude in A cm ⁻² | Höchste/niedrigste Frequenz in kHz/mHz | Anzahl gemittelte Perioden |
|---|---|--|-----------------------------------|
| 0,06 | 0,006 | 100/100 | 4 |
| 0,11 | 0,012 | 100/100 | 4 |
| 1 | 0,08 | 100/100 | 6 |
| 1,5 | 0,08 | 100/100 | 6 |
| 2 | 0,17 | 100/100 | 10 |

Zusammenhang von Impedanzdaten und Zellspannung

Aus den Impedanzdaten können durch Verwendung eines ESB der ohmsche Zellwiderstand R_{Ω} , der Durchtrittswiderstand R_{CT} und abhängig von ESB ein Diffusionswiderstand R_{Diff} ermittelt werden. Die Auswirkung dieser Widerstände auf die Zellspannung kann folgendermaßen errechnet werden. Am **ohmschen Zellwiderstand** R_{Ω} fällt gemäß Gleichung 4.1 eine der Stromdichte j proportionale Spannung U_{Ω} ab.

$$U_{\Omega} = R_{\Omega} \cdot j \quad 4.1$$

Wird dieser Spannungsbeitrag beispielsweise von den Zellspannungen bei einer Polarisationskurve subtrahiert, so ergibt sich die iR-korrigierte Polarisationskurve, die einen Zugang zur Elektrodenkinetik ermöglicht. Die Steigung dieser iR-korrigierten Polarisationskurve setzt sich aus den **Durchtrittswiderständen** der Elektrodenreaktionen und eventueller Massentransportwiderstände zusammen. Wagner [136] hat einen Ansatz veröffentlicht, mit dem der Einfluss der Durchtrittswiderstände auf die Zellspannung ermittelt werden. Der Autor bestimmt dabei für PEM-Brennstoffzellen die Durchtrittswiderstände bei insgesamt sieben Stromdichten im Intervall zwischen 0 und 0,6 A cm⁻². Er berechnet die daraus resultierende Polarisationskurve indem er diese abschnittsweise linearisiert und zur Ermittlung der Steigungen in den einzelnen Abschnitten die Durchtrittswiderstände heranzieht. Basierend auf diesem Ansatz wird auch in der hier vorliegenden Arbeit die Auswirkung von veränderten Durchtrittswiderständen auf die Zellspannung in Langzeitexperimenten ermittelt. Das hierbei verwendete Vorgehen ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

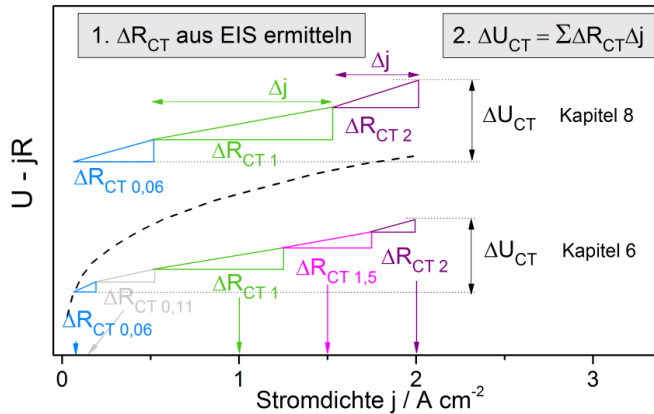


Abbildung 4.7: Quantifizierung der Auswirkung der Impedanz auf die Zellspannung.

Dabei wird der Durchtrittswiderstand bei drei beziehungsweise fünf Stromdichten ermittelt. Anschließend werden die Änderungen der Durchtrittswiderstände (ΔR_{CT}) bestimmt und diese mit dem Stromdichteintervall multipliziert, das in Abbildung 4.7 durch die Ausdehnung der jeweiligen Steigungsdreiecke angegeben ist. Die Auswirkung der veränderten Durchtrittswiderstände wird dann im letzten Schritt durch Summenbildung dieser Einzelbeiträge ermittelt. Dieses Vorgehen wird auch für auftretende Massentransportwiderstände eingesetzt.

4.3 Durchführung allgemeiner Messmethoden

4.3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie XRD (*engl. X-ray Diffraction*) wurde an Pulverproben durchgeführt. Hierfür wurde das Probenmaterial mit einem reflexfreien Kleber gemischt und in einer Maske mit 8 mm Durchmesser zwischen zwei Mylar Folien gefüllt. Als Diffraktometer wurde das STOE STADI P Transmissionsdiffraktometer mit Cu-K α_1 Strahlung der Wellenlänge 1,54056 Å verwendet. Hierzu wurde die Probe im Winkelbereich $2\theta = 10 - 95^\circ$ in den Schrittweiten $\Delta 2\theta = 0,5^\circ$ mit 30 s Haltezeit pro Messpunkt verfahren und die gebeugte Strahlintensität mit einem Mythen1K Detektor erfasst.

Für die qualitative Auswertung der Diffraktogramme wurden die Powder Diffraction Files PDF des International Centre of Diffraction Data herangezogen. Aus der Lage und Intensität der Reflexe können Rückschlüsse auf die vorhandenen kristallinen Phasen gezogen werden. Die Kristallitgrößenbestimmung wurde über die Rietveld-Methode mit der Software SiroQuant, Version 4 durchgeführt. Diese Methode gilt exakt nur für Kristallitgrößen bis 100 nm und kann mit geringerer Genauigkeit bei Kristallitgrößen bis 1 μm eingesetzt werden. Ab Größen von 1 μm kann keine Größe mehr angegeben werden, da die Reflexbreite dann durch die Auflösung des Geräts gegeben ist. Die Ergebnisse werden in der Form „Mittelwert \pm Standardabweichung der gemessenen

Partikelgrößenverteilung“ angegeben. Zur Kristallitgrößenbestimmung der Katalysatoren in der CCM wurde die Katalysatorschicht von der CCM abgekratzt. Sievert et al. [133] haben durch eine Variation der Anodenbeladung mit Ir-Ru-Katalysatoren festgestellt, dass nur der Teil der Elektrodenschicht an der Reaktion teilnimmt, der sich in unmittelbarer Nähe zur Membran befindet. Da dieser membran-nahe Teil der Elektrode mitgemessen werden muss, wurde die Anoden- und die Kathodenschicht an derselben CCM-Stelle entnommen, sodass nach dem Abkratzen die transparente Membran zum Vorschein kam. Hierdurch konnte im Gegenlicht überprüft werden, dass an der abgekratzten Stelle keine Elektrodenschicht mehr vorhanden war.

4.3.2 Elektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Visualisierung der Katalysatormaterialien wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Gemessen wurde an einem FEI Tecnai F20 mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Zur Probenvorbereitung wurde eine geringe Menge des Katalysatormaterials (< 5 mg) mit 2-Propanol (analysenrein) versetzt und im Ultraschallbad 30 min lang dispergiert. Ziel dieses Dispersionsschrittes ist es, die Agglomeratstruktur des Katalysators aufzubrechen um möglichst freiliegende Partikel zu erhalten. Als TEM Proben-träger wurden Kupfer-Netzchen verwendet, die mit einem Kohlenstofffilm versehen sind. Darauf wurde mit Hilfe einer Pipette ein Tropfen der Dispersion abgesetzt und diese unter einem Abdeckglas getrocknet. Die TEM Aufnahmen wurden mittels Hellfeldmikroskopie aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden an einem ZEISS Gemini Ultra plus durchgeführt. Für topologische Aufnahmen wurden die Sekundärionen mittels eines Sekundärionen-Detektors analysiert, und zur Verdeutlichung des Massenkontrasts wurden die Rückstreuielektronen analysiert (BSE-Detektor, *engl. back scattered electrons*). Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde ebenfalls an diesem Gerät durchgeführt. Für die Untersuchung von CCM-Querschnitten wurden die CCM Proben in Epoxidharz eingebettet und die Oberfläche geschliffen und poliert. Hierfür wurden Schleifpapiere der Körnungen 1200, 2400 und 4000 sowie Poliertücher mit Suspensionen von 1 µm Partikeldurchmesser eingesetzt. Zur elektrischen Kontaktierung der eingebetteten Proben wurden selbstklebende Kupferstreifen verwendet.

4.3.3 Messung des Kontaktwiderstandes

Der 2-Punkt-Widerstand der porösen Sinterkörper wurde mit einer am IEK-3 aufgebauten Messapparatur ermittelt. Hierfür wurde der Sinterkörper zwischen zwei Bögen aus leitfähigem Kohlenstoffvlies positioniert. Bei einer Stromdichte von $0,056 \text{ A cm}^{-2}$ wurde der Spannungsabfall am Sinterkörper gemessen. Hieraus wird der ohmsche Widerstand

berechnet. Dieser enthält sowohl den Materialwiderstand des Sinterkörpers als auch die beiden Kontaktwiderstände an den Oberflächen der Sinterkörper.

4.4 Fehlerbetrachtung

Im Folgenden werden die Ungenauigkeiten der direkten Messgrößen abgeschätzt und Maßnahmen vorgestellt, die zur Reduktion der Ungenauigkeiten ergriffen wurden.

Charakterisierung von Katalysatoren im 3-Elektroden-Aufbau

Die im 3-Elektroden-Aufbau verwendeten Wasserstoff-Referenzelektroden (s. Kapitel 5) können eine zeitliche Drift aufweisen. Um diese abschätzen zu können, wurden die verwendeten Referenzelektroden gegen eine zusätzliche Elektrode desselben Typs gemessen, die in konstanter Atmosphäre aufbewahrt und nur für diese Kalibrierung eingesetzt wurde. Die Abweichungen der beiden Elektroden wurden bei der Ermittlung der Massenaktivitäten aus den Voltammogrammen berücksichtigt. Die RDE-Experimente wurden während eines Zeitraums von etwa zwei Jahren durchgeführt. Da das in Abschnitt 4.1.2 vorgestellte Testprotokoll das Ergebnis einer Vielzahl von Optimierungsschritten darstellt, wurden die RDE-Experimente, die in Kapitel 5 vorgestellt werden, innerhalb eines Zeitraums von drei Wochen unter Einhaltung aller erarbeiteten Standards mit einer einzigen Referenzelektrode wiederholt. Während dieser Zeit betrug die Schwankung der Referenzelektrode gegen die Kalibrierungselektrode 0,2 mV. Die daraus resultierende Ungenauigkeit der Aktivitäten wurde zusammen mit der Standardabweichung der Wiederholungsmessungen über die quadratische Fehlerfortpflanzung in eine Ungenauigkeit umgerechnet, die in den in Kapitel 5 präsentierten Kurven als Fehlerbalken eingezeichnet sind.

Betrieb von Einzelzellen

Als fehlerbehaftet werden ebenfalls die Messungen der elektrischen Spannung und der Temperatur während der Einzelzellmessungen angesehen. Die Ungenauigkeit des Dataloggers ist für Spannungen bis 2 V mit 10 μ V angegeben. Aufgrund der langen Prüfkabel (4 m) wird jedoch als Ungenauigkeit der Unterschied zwischen der Spannungsmessung mit dem Keithley und einer Kontrollmessung mit dem Potentiostaten SP50 angenommen, der 1 mV beträgt. Für die Stromstärke gibt der Hersteller die Ungenauigkeit zu 1,5 % des Nennwerts an. Der Hersteller der Thermoelemente gibt eine Ungenauigkeit von 1 K an.

Tabelle 4.3: Abgeschätzte Ungenauigkeiten der Messwerte.

| Messgröße | Messfehler | Begründung |
|------------|------------|--|
| Temperatur | 1 K | Herstellerangaben |
| Spannung | 1 mV | Differenz zwischen Keithley und Potentiostat |
| Strom | 1,5 % | Datenblatt Netzgerät |

5 Reduktion von Iridium im Katalysatorsystem

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Ansätze zur Reduktion des Einsatzes an Iridium in der PEM-Elektrolyse verfolgt. Zum einen soll der Anteil an Iridium im verwendeten Katalysatorsystem reduziert werden und zum anderen soll der Gesamteinsatz an Katalysator in der Elektrodenschicht reduziert werden. Dieses Kapitel befasst sich mit dem ersten Ansatz. Hierfür stehen insgesamt 31 neue Katalysatorsysteme mit reduziertem Iridiumgehalt zur Verfügung. Die beiden Ziele, die in diesem Kapitel verfolgt wurden, sind i) aus den neuen Katalysatorsystemen das geeignetste zu identifizieren und ii) den Ursprung seiner erhöhten Leistungsfähigkeit zu verstehen. Ein neues Katalysatorsystem wird dabei als geeignet angesehen, wenn es die Leistung eines Benchmarkmaterials mit einem im Vergleich dazu reduzierten Iridiumgehalt erreicht. Zur Erreichung der Ziele werden in Abschnitt 5.1 zunächst die verwendeten Materialien vorgestellt. Anschließend wird in Abschnitt 5.2 eine geeignete Methodik zur elektrochemischen Charakterisierung der Katalysatoren erarbeitet und validiert. Hierbei wird insbesondere auf den Zusatz von Ruß zur Katalysatordispersion, auf die optimale Katalysatorbeladung und auf die Verteilung der Katalysatorphase auf der rotierenden Scheibenelektrode eingegangen. In Abschnitt 5.3 folgt die Charakterisierung kommerzieller Materialien zur Definition eines Benchmarkmaterials. In Abschnitt 5.4 werden dann die neuen Katalysatormaterialien charakterisiert. Für das vielversprechendste Katalysatorsystem wird ein Vergleich mit dem Benchmark durchgeführt, der den Ursprung der Leistungsunterschiede erklärt. Das vielversprechendste neue Material wird anschließend in Abschnitt 5.5 in situ getestet, um dessen Performance zu validieren. Eine Zwischendiskussion schließt das Kapitel in Abschnitt 5.6 ab.

5.1 Materialübersichtstabelle

Die Elemente Ruthenium und Iridium weisen gemäß der Vulkankurve (s. Abbildung 2.3) für die Sauerstoffentwicklung im sauren Medium die höchsten katalytischen Aktivitäten auf (vgl. Abschnitt 2.3). Von diesen beiden Metallen zeigt Iridium die höhere Langzeitstabilität, denn sein korrosionsbedingter Materialverlust während der Sauerstoffentwicklung ist geringer als der von Ruthenium. Iridium gilt daher als eine der aussichtsreichsten Aktivkomponenten für die Herstellung von aktiven und gleichzeitig langzeitstabilen Elektroden für die PEM-Elektrolyse. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit nur Katalysatorsysteme untersucht, bei denen Iridium die Aktivkomponente darstellt. Es wurden kommerziell erhältliche und neue Katalysatorsysteme untersucht. Eine Übersicht ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Von den kommerziellen Materialien ist nur das Material der Firma Umicore speziell als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung (OER) entwickelt worden. Es wird im Folgenden als $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) bezeichnet. Die drei weiteren kommerziellen Materialien

sind nicht speziell für den Einsatz als Elektrolyse-Katalysatoren entwickelt worden, enthalten jedoch das Element Iridium als Aktivkomponente. Alle kommerziellen Materialien werden durch ihren Stoffnamen und die Herstellerabkürzung bezeichnet und stellen die ersten vier Einträge in Tabelle 5.1 dar.

Die neuen Materialien mit den Probenamen Kat. A bis Kat. E wurden am Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion (MPI-CEC) speziell für den Einsatz als OER-Katalysatoren im sauren Medium entwickelt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in dieser Arbeit nur die fünf besten der insgesamt 31 im Rahmen dieser Dissertation getesteten Katalysatorsysteme vorgestellt. Alle neuen Katalysatorsysteme bestehen aus Iridium in metallischer oder in oxidischer Form, das auf mit Antimon dotiertem Zinnoxid (ATO) geträgert ist. Die neuen Katalysatorsysteme werden mit der Abkürzung „Kat.“ sowie einem fortlaufenden Buchstaben bezeichnet. Sie sind im unteren Teil von Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten Katalysatorsysteme.

| Bezeichnung | Katalysatorsystem | Ir-Gehalt in Gew.-% | Hersteller |
|--|---|------------------------|---------------|
| IrO ₂ (AAe) | Iridiumoxid | 85,7 | Alfa Aesar |
| Ir-black (AAe) | Iridium | | Alfa Aesar |
| IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | IrO ₂ geträgert auf TiO ₂ | 75 | Umicore |
| IrO ₂ (SA) | Iridiumoxid | | Sigma-Aldrich |
| Kat. A | 30 mol.-% IrO ₂ /ATO | 36 | MPI-CEC |
| Kat. B | 40 mol.-% IrO ₂ /ATO | 46 | MPI-CEC |
| Kat. C | 20 mol.-% IrO ₂ /ATO | 24 | MPI-CEC |
| Kat. D | 20 mol.-% Ir/ATO | 28 | MPI-CEC |
| Kat. E | 20 mol.-% IrO ₂ /ATO | 24 | MPI-CEC |

5.2 Optimierung der Methodik zur Katalysatorevaluation

Die elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren wurde an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) durchgeführt. Die Untersuchung und Optimierung der dafür gemäß Abschnitt 4.1 notwendigen Schritte sind Gegenstand des vorliegenden Abschnitts 5.2. Im ersten Unterabschnitt 5.2.1 wird der Trocknungsprozess der Katalysatordispersion auf der RDE betrachtet. Im zweiten Unterabschnitt 5.2.2 wird die Dispersion der Katalysatoren optimiert. Die Optimierung der Dispersionen war notwendig, da einige der in Abschnitt 5.4 zu charakterisierenden neuen Katalysatorsysteme in Vortests eine ungenügende Dispergierbarkeit aufwiesen und sich dadurch keine reproduzierbare Katalysatorbeladung einstellen ließ. Im dritten Unterabschnitt 5.2.3 wird die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität und der äußeren Ladung Q_{out} von der Katalysatormasse auf der RDE untersucht.

5.2.1 Morphologie und Entstehung der Katalysatorschicht während des Trocknungsprozesses

Die Katalysatoren werden elektrochemisch in Form einer Elektrodenschicht charakterisiert, die aus der Trocknung eines Tropfens der Katalysatordispersion auf der RDE entsteht. Die Kenntnis dieser Katalysatorverteilung ist für das Verständnis der auftretenden Phänomene in den weiteren Abschnitten relevant. In Abbildung 5.1 a) ist die lichtmikroskopische Aufnahme einer typischen Katalysatorschicht (IrO_2 , AAe) auf einer kreisrunden Glaskohlenstoffelektrode gezeigt. Dieser Katalysator wird in Abschnitt 5.3.3 als Benchmark definiert und daher an dieser Stelle für die Untersuchungen verwendet. Die Definition der Güte einer Elektrodenschicht erfolgt dabei durch Auswertung der weißen und schwarzen Bildbereiche. Die schwarzen Bildbereiche entsprechen der festen Phase aus Katalysator und Ruß. Die weißen Bildbereiche entsprechen der freiliegenden Glaskohlenstoffoberfläche, die aufgrund ihrer glatten Oberfläche das Licht reflektiert und weiß erscheint. Die PTFE-Einfassung des Glaskohlenstoffs ist als Umgebung blau eingefärbt und trägt zu keiner Information bei.

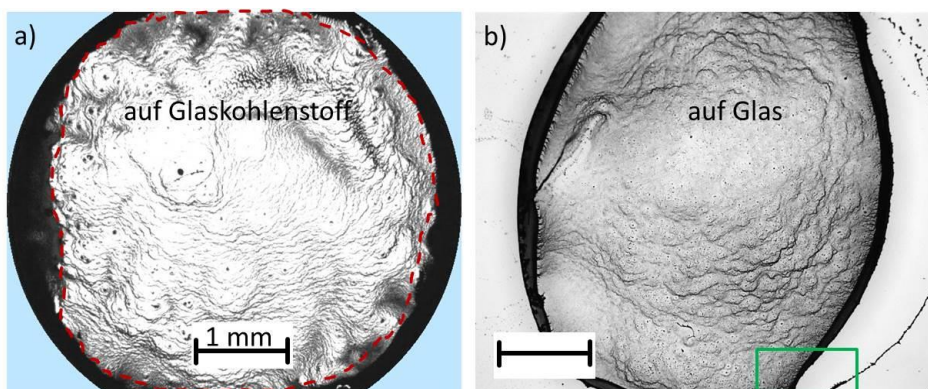


Abbildung 5.1: Mikroskopische Aufnahmen von getrockneten Katalysatorschichten aus IrO_2 (AAe). Die schwarzen Bildbereiche bestehen aus der festen Phase aus Katalysator und Ruß. Die weißen Bildbereiche gehören zur freiliegenden Substratoberfläche. a) Beladung von $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ auf einer RDE aus Glaskohlenstoff. Inaktive Umgebung ist blau eingefärbt. b) Beladung von $10 \mu\text{g cm}^{-2}$ auf einer glatten Glasoberfläche.

Es ist zu erkennen, dass die Glaskohlenstofffläche nicht gleichmäßig von der Katalysatorschicht bedeckt ist. Die ungleichmäßige Bedeckung äußert sich in zwei charakteristischen Merkmalen:

- i) Waschbrettartige Verteilung in der Mitte: Im mittleren Teilbereich der Elektrode (innerhalb der rotgestrichelten Linie) ist die Katalysatorphase derart verteilt, dass sich ein waschbrettartiges Muster ergibt. Die weißen Stellen zeigen, dass die Schicht in diesem Bereich nicht kontinuierlich ist. Die Größe dieses mittleren

Bereichs entspricht etwa 88 % der gesamten Glaskohlenstoffelektrode. Eine inhomogene Verteilung in der Mitte der Glaskohlenstoffelektrode wird auch für Pt/C Katalysatoren auf Glaskohlenstoff beobachtet [137].

- ii) Häufung der festen Phase im Randbereich: Im Randbereich tritt eine Häufung der festen Phase auf. Diese ist daran erkennbar, dass die Lichtreflexionen des darunterliegenden Glaskohlenstoffs nicht sichtbar sind. Dieser Randbereich nimmt 12 % der gesamten Glaskohlenstoffelektrode ein. Er wird in der Literatur als Kaffee-Ring-Struktur (engl. *coffee ring structure* oder *coffee stain effect*) bezeichnet [137].

Das Verhältnis von unbedeckter zu mit Katalysator und Ruß bedeckter Elektrodenfläche wurde durch die Auszählung der weißen und schwarzen Pixel in Abbildung 5.1 a) ermittelt. Der Glaskohlenstoff ist demnach auf 79 ± 3 % der Fläche unbeschichtet und daher sichtbar. Bei der Katalysatorschicht handelt es sich somit nicht um eine Schicht homogener Dicke. Zur Verbesserung der Schichthomogenität wurden für Pt-C Katalysatoren in der Literatur über zwei erfolgreiche Ansätze berichtet. Zum einen durch Rotation der RDE während des Trocknungsprozesses und zum anderen durch Trocknen unter einer mit 2-Propanol angereicherten Atmosphäre [137]. Beide Ansätze wurden in dieser Arbeit untersucht, ergaben jedoch für das System IrO_2 (AAe) auf Glaskohlenstoff keine signifikante Verbesserung der experimentellen Ergebnisse für die Aktivität.

Die Schichtmerkmale i und ii aus der obigen Aufzählung der Schicht von IrO_2 auf Glaskohlenstoff treten auch bei Verwendung von Glas als Substrat auf (siehe Abbildung 5.1 b). Die Glasoberfläche eignete sich experimentell besser für die angestrebte Dokumentation als diejenige aus Glaskohlenstoff. Die Entstehung der beiden Schichtmerkmale i und ii während des Trocknungsprozesses der Tinte wird daran nachfolgend erforscht. Dafür ist in Abbildung 5.2 eine Reihenaufnahme von Bildern während der Trocknung des Tintentropfens dargestellt.

Abbildung 5.2 zeigt die Schrumpfung eines IrO_2 -Dispersionstropfens und die Entstehung der Katalysatorverteilung während des Trocknungsprozesses. Alle Teilabbildungen zeigen denselben Bereich der Glasoberfläche. Dieser entspricht dem in Abbildung 5.1 b) in Grün markierten Bildausschnitt. Der Tropfen schrumpft zunächst im Zeitverlauf und ist schließlich auf Teilabbildung h) vollständig getrocknet. Anhand des zeitlichen Verlaufs kann die Entstehung der beiden Merkmale i und ii verstanden werden. Die von der Dispersion benetzte Fläche erscheint in den Teilabbildungen a) – g) dunkel, wobei während der Aufnahmen die Glasoberfläche im Kamerafokus war. Aus diesem Grund sind Partikel in der flüssigen Phase oberhalb der Fokussierebene unscharf oder gar nicht sichtbar. Da sich die Tropfenhöhe mit fortschreitender Trocknung verkleinert, wird die mit Flüssigkeit benetzte Fläche bis hin zu Teilabbildung g) kleiner und heller. In Teilabbildung h) ist keine flüssige Phase mehr vorhanden. Die dort erkennbare Morphologie entspricht dem Endzustand. Anhand der Bilderreihe kann die Entstehung der beiden charakteristischen Merkmale verstanden werden und soll im Folgenden ausführlicher diskutiert werden.

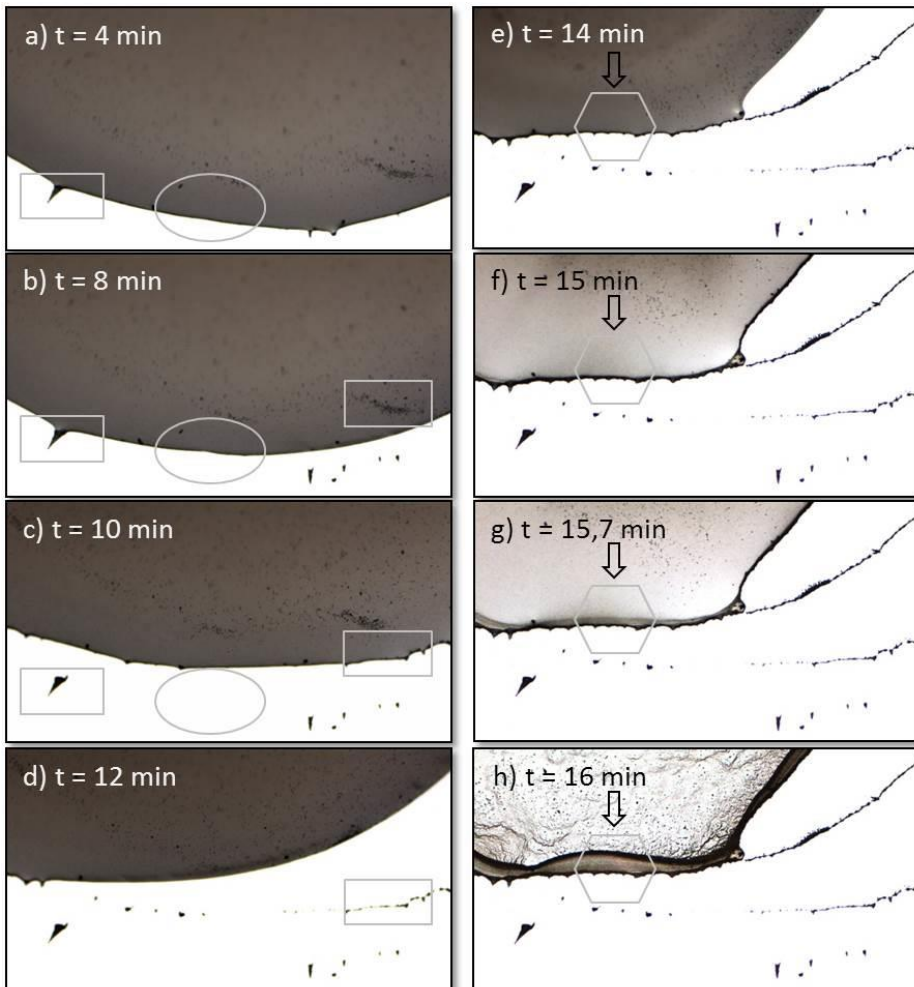


Abbildung 5.2: Verteilung der Katalysatorpartikel während des Trocknungsprozesses eines Tropfens der IrO_2 -Dispersion auf einer glatten Glasoberfläche. Auf allen Teilabbildungen ist dieselbe Probenstelle zu unterschiedlichen Trocknungszeiten dargestellt. a-g) Die Menge an flüssiger Phase wird geringer. h) Die Schicht ist vollständig getrocknet.

Während der Trocknung verringert sich das Tropfenvolumen kontinuierlich durch die Verdunstung der flüssigen Phase. Dabei verkleinert sich auch die Grundfläche des Tropfens, mit der das Substrat benetzt wird. Diese Verringerung der Grundfläche geschieht sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich. Ein Teil der im Tropfen erkennbaren Feststoffpartikel bewegt sich fortwährend in laminarer und turbulenter Art in der flüssigen Phase. Ein anderer Teil der festen Phase lagert hingegen ortsfest am Tropfenrand.

Die **kontinuierliche Reduktion** der benetzten Fläche tritt auf, wenn die Feststoffpartikel am Tropfenrand beweglich sind und daher durch die flüssige Phase verschoben werden können (ovale Form in Teilabbildungen a – d). Die benetzte Fläche nimmt somit stetig ab. In diesem Fall bleibt nach der Verringerung der benetzten Fläche keine feste Phase auf der freigegebenen Fläche zurück.

Die **diskontinuierliche Reduktion** der benetzten Fläche tritt auf, wenn die am Tropfenrand befindlichen Feststoffpartikel an der Substratoberfläche haften (Rechtecke in Teilabbildungen a – d). Die Partikel sind zunächst weiterhin von der flüssigen Phase umgeben, wobei sich der Tropfen zur Reduktion seiner Oberfläche zusammenzieht. Die Katalysatorpartikel wirken in diesem Fall als Haft-Zentren, die den Tropfen aufspannen. Sie können als Einzelpartikel oder als Agglomerate in Linienform vorliegen. Ab einem kritischen Volumenverlust an flüssiger Phase ist die durch den Haft-Effekt erhöhte Oberfläche nicht mehr stabil und der Tropfen reißt von den Haft-Zentren ab. Er zieht sich dann sprunghaft um eine große Distanz zusammen. Die feste Phase am ehemaligen Tropfenrand bleibt dort zurück. Sie ist jetzt nicht mehr Teil des Tropfens.

Die charakteristischen Merkmale i (Waschbrettstruktur) und ii (Konzentration am Randbereich) entstehen während des letzten Trocknungsschrittes, der hier Resttrocknung genannt wird. Sobald die Restmenge an Flüssigkeit gering ist (Teilabbildungen e – g), findet eine Strömung der dispergierten Partikel in Richtung (Pfeil) des aktuellen Tropfenrands (Hexagon) statt. Dort tritt eine Anhäufung derjenigen Partikel auf, die sich vorher im Volumen des Tropfens, oberhalb der Bildebene befanden. Der Tropfen zieht sich nun nicht mehr weiter zusammen, da er entlang des gesamten Randes am Substrat haftet. Der Übergang von Teilabbildung g) zu h) vollzieht sich sehr schnell in etwa 10 Sekunden. Die Restflüssigkeit in g) ist über die gesamte aktuelle Tropfengrundfläche verteilt und der Tropfen reißt an mehreren Stellen gleichzeitig ein. Daraufhin erscheint das charakteristische waschbrettartige Muster, das vorher nicht erkennbar war. In diesem letzten Schritt verbreitert sich ebenfalls der Randbereich. Abbildung 5.3 zeigt zur Bestätigung der allgemeinen Gültigkeit obiger Beobachtungen drei Glaskohlenelektroden, die mit Katalysatorschichten von jeweils $10 \mu\text{g cm}^{-2}$ beschichtet worden sind.

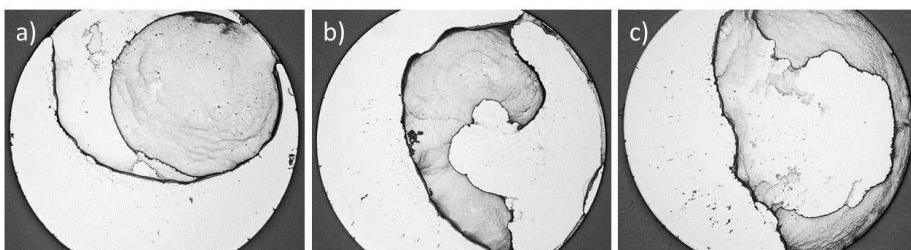


Abbildung 5.3: Drei Glaskohlenelektroden, die jeweils mit einer Katalysatorschicht mit $10 \mu\text{g cm}^{-2}$ IrO_2 beschichtet sind.

Es ist erkennbar, dass die beiden charakteristischen Merkmale bei allen Schichten auftreten. Zusätzlich ist zu bemerken, dass die Schicht aufgrund der kontinuierlichen Reduktion der benetzten Fläche nicht die komplette Glaskohlenstoffoberfläche bedeckt. Die Angabe der Katalysatorbeladung in Menge pro Fläche ist in diesem Fall nicht aussagekräftig. Bei höheren Beladungen von $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ ist die Elektrode stets vollständig bedeckt (siehe Abbildung 5.1 a).

Aus diesen Beobachtungen können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

1. Charakteristische Merkmale entstehen gegen Ende der Trocknung: Die getrockneten Schichten weisen zwei charakteristische Merkmale auf: i) Die Anhäufung von fester Phase am Rand der getrockneten Schicht und ii) das waschbrettartige Muster in der Mitte der Schicht.
2. Katalysatorschichten auf der RDE sind inhomogen: Bei den Schichten handelt es sich um inhomogene Systeme mit variierender Dicke und Katalysatorverteilung.
3. Unvollständige Bedeckung bei niedriger Katalysatorbeladung: Bei einer Beladung von $10 \mu\text{g cm}^{-2}$ bedeckt der Tropfen aufgrund von kontinuierlicher Reduktion der benetzten Fläche während der Trocknung nicht die gesamte RDE. Die Angabe der Katalysatorbeladung in Menge pro Oberfläche ist daher nur als qualitative Information zu betrachten.

Aus den Erkenntnissen aus Punkt 1 können Ansätze für eine homogenere Katalysatorschicht auf der RDE abgeleitet werden. Es gilt hierfür die Strömung im Tropfen am Ende des Trocknungsvorgangs soweit zu begrenzen, dass die Katalysatorpartikel nicht an den Rand transportiert werden. Dies könnte beispielsweise durch eine Trocknung bei reduzierten Temperaturen oder durch andere Lösungsmittel erreicht werden. Die Verteilung der Katalysatorpartikel unmittelbar nach dem Dispergierprozess ist hingegen nicht ausschlaggebend für die beobachteten Schichtmerkmale, da diese erst gegen Ende der Trocknungszeit entstehen.

5.2.2 Einfluss von Ruß als Dispersionsadditiv auf die Performance des Benchmark-Katalysators

Um die Sedimentation der Katalysatoren in den Katalysatordispersionen vor dem Aufbringen eines Aliquotes auf die RDE zu erniedrigen, wurde den Tinten Ruß (Vulcan XC72) als Dispersionsadditiv zugesetzt. Die Verbesserung der Dispersionsstabilität war bei einigen der neuen zu untersuchenden Katalysatorsysteme notwendig, um eine reproduzierbare Katalysatorbeladung auf der RDE zu erreichen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde die Rußzugabe jedoch bei allen im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Katalysatoren angewendet. Eine Rußzugabe wurde für die Charakterisierung von Katalysatoren in alkalischem Medium (KOH) schon durch Lee et al. [118] durchgeführt und zeigte dort keine Auswirkungen auf die ermittelte Massenaktivität. Im Gegensatz dazu berichtet Pivovar [138] durch eine Rußzugabe von einer Erhöhung der ermittelten Aktivität von Pt-black Katalysatoren für die

Sauerstoffreduktion. Da die Auswirkungen der Rußzugabe auf die Sauerstoffentwicklung in saurem Elektrolyten bislang in der Literatur nicht zu finden sind, werden sie in diesem Abschnitt untersucht. Hierzu wird zunächst der optimale Rußgehalt ermittelt und anschließend dessen Auswirkung auf die ermittelten Katalysatoraktivitäten vorgestellt. Zum Abschluss wird auf die Korrosionsstabilität des zugesetzten Kohlenstoffs im verwendeten Potentialbereich eingegangen.

Variation des Rußgehalts

Der Rußgehalt bei Tinten aus IrO_2 (AAe) wurde zwischen 2 und 50 Gew.-% der eingewogenen Katalysatormasse variiert. Die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Dispersionsstabilität, auf die Homogenität der Katalysatorschicht im getrockneten Zustand und auf die Massenaktivität werden hier vorgestellt und bewertet. Für die Bewertung der Dispersionsstabilität wurde qualitativ die Menge an Bodensatz betrachtet, die sich innerhalb einer Minute nach einem Homogenisieren der Dispersion auf der Rüttelplatte gebildet hat. Diese Zeitspanne entspricht der Mindestzeit, in der die Tinte stabil sein muss, um ein Aliquot zur Schichtpräparation zu entnehmen. Die Homogenität der getrockneten Katalysatorschicht wird qualitativ anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen bewertet. Die Massenaktivität und deren Reproduzierbarkeit werden hingegen quantitativ anhand der elektrochemischen Messergebnisse bewertet.

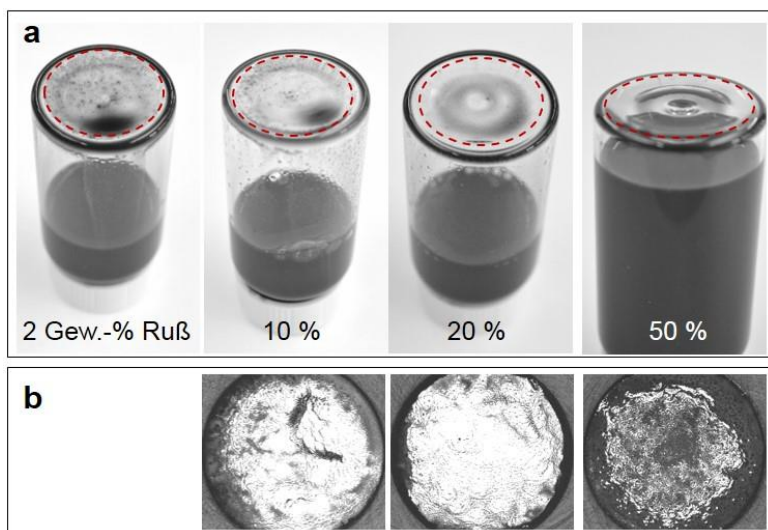


Abbildung 5.4: Die Tintengefäße wurden nach dem Dispersionsschritt eine Minute lang stehen gelassen und danach umgedreht. a) Der zu bewertende Bodensatz ist mit einer gestrichelten Linie umrahmt. b) Die nach dem Trocknen entstandenen Schichten auf der RDE.

Abbildung 5.4 a) zeigt Katalysatordispersionen mit Rußzugaben von 2 bis 50 Gew.-% in ihren jeweiligen Glasgefäßen. Diese wurden nach dem finalen Dispergierschritt eine Minute lang stehengelassen und danach langsam kopfüber gedreht und fotografiert.

Durch das langsame Umdrehen ist der entstandene Bodensatz am Glasboden sichtbar und durch eine rot gestrichelte Linie eingerahmt. Der Vergleich der Dispersionen zeigt, dass der Ruß die Sedimentation der Katalysatorpartikel reduziert. Die Fähigkeit der Tinte, den Katalysator in Dispersion zu halten, steigt dabei mit zunehmenden Rußgehalten von 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% an. Bei Rußgehalten von größer als 20 Gew.-% der Katalysatormasse verändert sie sich nach optischem Augenschein nicht mehr. Basierend auf der Tintenstabilität empfiehlt sich daher der Einsatz von mindestens 20 Gew.-% Ruß. Die aus den Dispersionen resultierenden Elektrodenschichten sind in Abbildung 5.4 b) gezeigt. Alle Schichten zeigen die zwei charakteristischen Schichtmerkmale aus Abschnitt 5.2.1, wobei die Anhäufung von fester Phase am Rand der Glaskohlenstofffläche bei 20 Gew.-% auf einen schmalen Streifen konzentriert ist. Die Schicht mit 50 Gew.-% Ruß zeigt hingegen eine deutlich stärkere Bedeckung der gesamten Glaskohlenstoffoberfläche mit fester Phase und einen ausgedehnten Randbereich. Garsany et al. [137] berichten jedoch bei Aktivitätsmessungen für die ORR an Pt/C von einer höheren Reproduzierbarkeit bei Verwendung von homogenen Schichten ohne ausgedehnten Randbereich. Die Verwendung von 50 Gew.-% Ruß ist damit im Vergleich zu den niedrigeren Rußgehalten weniger empfehlenswert. Aus den beiden optisch bewerteten Eigenschaften Dispersionsstabilität und Schichthomogenität zeigt sich ein Rußgehalt von 20 Gew.-% als Optimum. Er verhindert in ausreichendem Maße die Sedimentation und bildet gleichzeitig geringer ausgeprägte Randbereiche aus. Vor der Durchführung der Katalysatorcharakterisierung muss jedoch überprüft werden, ob die ermittelte Katalysatoraktivität durch die Zugabe von Ruß beeinflusst wird.

Der Einfluss der unterschiedlichen Rußgehalte auf die ermittelten katalytischen Aktivitäten für die OER ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Dargestellt sind Linear Sweep Voltammogramme von Schichten mit gleicher Masse an IrO₂ (AAe) und unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Ruß. Die Rußanteile betragen 2 (schwarz), 20 (rot) und 50 Gew.-% (grün). In Blau dargestellt ist das LSV einer Referenz-Schicht, die die identische Menge an Ruß enthält wie die Schicht in Rot, jedoch kein IrO₂.

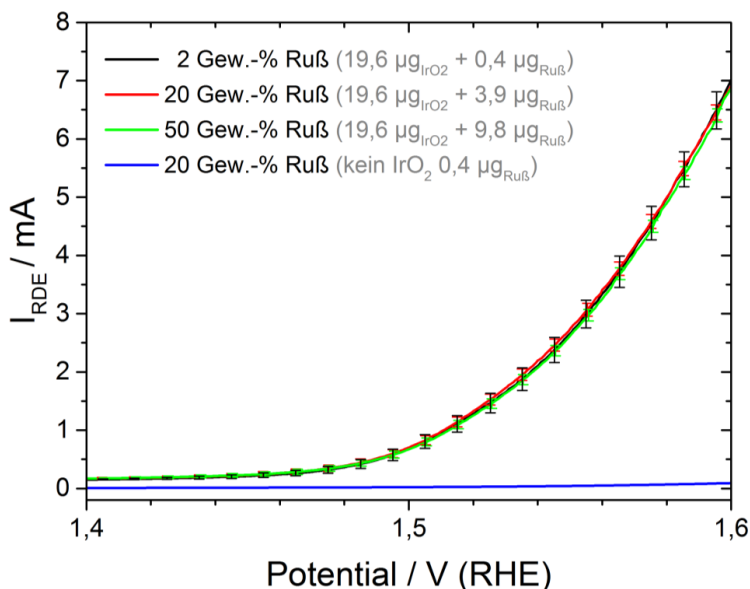


Abbildung 5.5: Einfluss des Rußgehalts in der Katalysatortinte auf die ermittelte Massenaktivität des Benchmarkkatalysators.

Innerhalb der Standardabweichung von jeweils vier Wiederholungsmessungen zeigen die Elektroden mit den drei unterschiedlichen Rußgehalten denselben Verlauf. Es ist daher kein Einfluss der Rußkonzentration auf die Aktivität beobachtbar.

Auf Basis der Schichthomogenität und der Dispersionsstabilität wurde eine Rußzugabe in Höhe von 20 Gew.-% der Katalysatoreinwaage favorisiert. Die Rußzugabe zeigt weiterhin keine Auswirkungen auf die ermittelte Katalysatoraktivität. Daher wird der Anteil an zugesetztem Ruß auf 20 Gew.-% der Katalysatoreinwaage festgesetzt und wird in allen Katalysatordispersionen in Kapitel 5 verwendet.

Elektrochemische Stabilität des Kohlenstoffs

Kohlenstoff hat ein Standardpotential von 0,207 V. Bei höheren Potentialen kann thermodynamisch die Oxidation hin zu CO oder CO_2 einsetzen. Diese Reaktionen sind jedoch kinetisch gehemmt und laufen in saurem Medium erst ab 1 - 1,2 V ab [139]. In dem Messprotokoll (Tabelle 4.1) zur elektrochemischen Charakterisierung von Katalysatoren werden jedoch Potentiale bis zu 1,6 V verwendet. Daher wird die Korrosionsstabilität des zugesetzten Kohlenstoffrußes während des verwendeten Messprotokolls untersucht.

Hierfür wurden RDEs mit derjenigen Menge an Ruß beschichtet, die den Dispersionen der zu untersuchenden Katalysatoren zugesetzt wird. Dies entspricht einer Menge von $3,92 \mu\text{g}$ Ruß. Die Proben wurden nach dem Standard-Testprotokoll charakterisiert. Zusätzlich wurde ein CV zwischen 0,4 und 1,6 V aufgezeichnet, um die Korrosion während des LSV abzuschätzen. Um herauszufinden, welche Menge an Ruß während der elektrochemischen Charakterisierung korrodiert, werden die anodischen und die

kathodischen voltammetrischen Ladungsmengen der CVs verglichen. Diese sind in Abbildung 5.6 als Q_{anodisch} und $Q_{\text{kathodisch}}$ bezeichnet und können aus den jeweils schraffierten Flächen gemäß Gleichung 3.1 ermittelt werden.

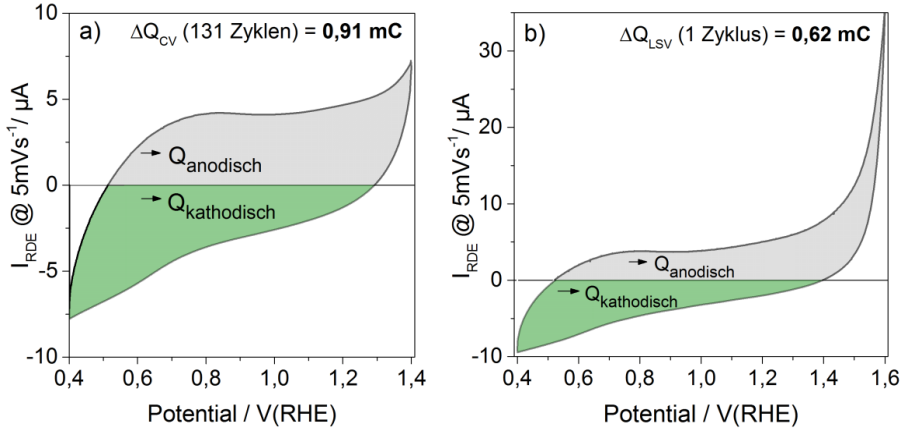


Abbildung 5.6: Zyklovoltammogramme einer mit Ruß beschichteten RDE. Aus den Ladungsdifferenzen ΔQ_{CV} und ΔQ_{CV} wird die Rußkorrosion ermittelt, die während der CVs (a) und des LSVs (b) bei der Katalysatorcharakterisierung auftritt.

Es wird angenommen, dass sich die anodische Ladungsmenge aus drei Beiträgen zusammensetzt: a_1) der Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht an Ruß, a_2) der Sauerstoffentwicklung an Ruß und a_3) der Korrosion des Kohlenstoffs. Es wird zudem angenommen, dass sich die kathodische Ladungsmenge hingegen nur aus zwei Prozessen zusammensetzt: k_1) der Entladung der elektrochemischen Doppelschicht und k_2) der Reduktion von Sauerstoff an der Rußoberfläche. Es wird weiterhin angenommen, dass sich die Ladungsmengen a_1 und k_1 sowie a_2 und k_2 jeweils ausgleichen, also die Auf- und Entladung der Doppelschicht sowie die Entwicklung und die Reduktion von Sauerstoff am Ruß. Unter diesen Annahmen kann die Differenz aus Q_{anodisch} und $Q_{\text{kathodisch}}$ für die Abschätzung der Kohlenstoffkorrosion herangezogen werden. Da die potentielle Korrosion von C zu CO_2 irreversibel ist, trägt sie nur zur anodischen Ladung bei. Es wurden die Ladungsdifferenzen aller Zyklen gemäß Gleichung 5.1 addiert und somit eine Obergrenze ΔQ für die Rußkorrosion ermittelt.

$$\Delta Q = \sum_{i=1}^{\text{end}} Q_{\text{anodisch}, i} - Q_{\text{kathodisch}, i} \quad \text{Gleichung 5.1}$$

$$\Delta Q_{\text{gesamt}} = \Delta Q_{\text{CV}} + \Delta Q_{\text{LSV}} \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Für das gesamte Testprotokoll bestehend aus 132 CVs und einem LSV ergibt sich eine Ladungsdifferenz Q_{gesamt} von 1,54 mC. Unter der Annahme, dass die ermittelte Ladungsdifferenz komplett der Korrosion von C zu CO_2 zuzuordnen ist, entspricht diese

Ladungsmenge einem Masseverlust von 0,048 μg Kohlenstoff. Dies entspricht einer Korrosion von 1,2 % der vorhandenen Rußmenge. Die Stabilität von Ruß wird damit für den benötigten Versuchszeitraum als ausreichend angesehen.

5.2.3 Einfluss der RDE-Beladung auf die ermittelte Massenaktivität und auf die äußere Ladung

Die neuen in Abschnitt 5.4 zu untersuchenden Katalysatorsysteme bestehen nur zu Anteilen von 24 bis 46 Gew.-% aus Iridium, während die kommerziellen Katalysatoren bis zu 100 Gew.-% Iridium enthalten. Aus diesem Grund soll untersucht werden, wie die experimentell ermittelte Katalysatoraktivität von der Menge an Katalysator auf der RDE abhängt. Durch die Kenntnis dieser Abhängigkeit kann die optimale Katalysatorbeladung auf der RDE identifiziert werden. Außerdem kann hierdurch eine Basis für die Vergleichbarkeit der neuen Katalysatorsysteme mit dem Benchmarkmaterial geschaffen werden. Dieser Punkt resultiert aus der Tatsache, dass bei Verwendung der optimalen Katalysatorbeladung unterschiedliche Iridiummengen auf der RDE vorhanden sind.

Die Katalysatorbeladung auf der RDE wurde zwischen 5 und 800 $\mu\text{g cm}^{-2}$ variiert. Für jede zu messende Katalysatorbeladung wurde eine eigene Dispersion hergestellt, von der jeweils ein Aliquot von 10 μl auf eine RDE aufgebracht wurde. Von jeder RDE-Beladung wurden mindestens vier unterschiedliche Proben vermessen, deren Standardabweichung als Fehlerbalken angegeben ist. Die Abhängigkeit der Massenaktivität von der Katalysatorbeladung auf der RDE ist für den Katalysator IrO_2 (AAe) in Abbildung 5.7 dargestellt.

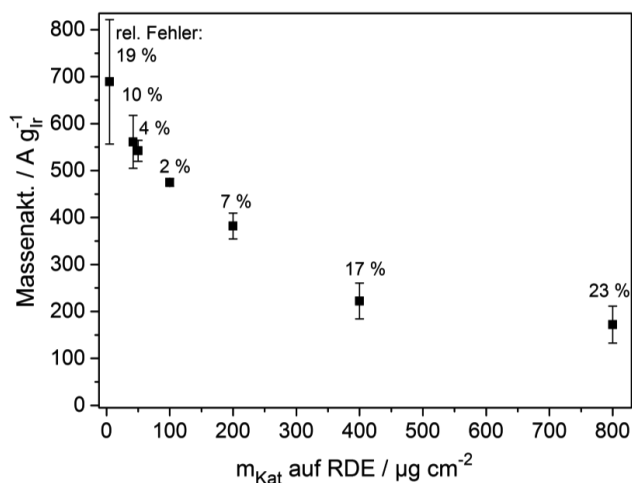


Abbildung 5.7: Massenaktivität von IrO_2 (AAe) in Abhängigkeit der verwendeten Katalysatorbeladung auf der RDE.

Es ist zu erkennen, dass die Massenaktivität des Katalysators mit zunehmender Katalysatorbeladung auf der RDE abnimmt. So fällt die Massenaktivität zwischen 5 und

800 $\mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{cm}^{-2}$ um 75 % von 689 auf 172 $\text{A g}_{\text{Ir}}^{-1}$ ab. Die Standardabweichungen der Massenaktivitäten sind für die Beladung von 100 $\mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{cm}^{-2}$ mit 8 $\text{A g}_{\text{Ir}}^{-1}$ am geringsten und steigen sowohl zu kleineren als auch zu größeren Beladungen hin an. Die Beladungen unter 50 $\mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{cm}^{-2}$ weisen mit Standardabweichungen von größer als 90 $\text{A g}_{\text{Ir}}^{-1}$ sehr große Schwankungen der Massenaktivitäten bei den Wiederholungsmessungen auf. Beladungen von größer als 100 $\mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{cm}^{-2}$ zeigen zwar mit 27 bis 39 $\text{A g}_{\text{Ir}}^{-1}$ mittlere Standardabweichungen der Massenaktivitäten, diese entsprechen jedoch aufgrund der niedrigeren Massenaktivitäten höheren relativen Fehlern von bis zu 23 %. Die erhöhten Messunsicherheiten bei großen und bei niedrigen Beladungen sollen im Folgenden erklärt werden.

Bei hohen Beladungen wird die Schwankung der Messwerte durch die am Katalysator stattfindende Gasblasenbildung verursacht. Mit der Katalysatorbeladung steigt dabei der Sauerstoffentwicklungsstrom. Bei den höchsten Beladungen entstehen große Gasblasen, die die gesamte Elektrodenfläche bedecken. Während ihres Wachstums limitieren die Blasen den Massentransport an der Katalysatoroberfläche und dämpfen hierdurch den Sauerstoffentwicklungsstrom [140]. Nach dem Ablösen einer Blase steigt der Strom sprunghaft um bis zu 30 % an. Die Bildung und die Ablösung von Blasen treten bei Wiederholungsmessungen zu unterschiedlichen Zeiten auf und führen daher zu der hohen Standardabweichung der Messwerte bei hohen Beladungen.

Bei niedrigen Beladungen kann die große Messunsicherheit durch die unterschiedliche Verteilung der Katalysatorschicht auf verschiedenen RDEs hervorgerufen werden. Wie in Abschnitt 5.2.1 bereits gezeigt wurde, sind die Glaskohlenstoffelektroden bei niedrigen Beladungen von 10 $\mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{cm}^{-2}$ nicht vollständig bedeckt. Sowohl der finale Bedeckungsgrad als auch die Verteilung der Katalysatorphase in Form der waschbrettartigen Verteilung und der Anhäufung am Rand sind bei wiederholter Beschichtung zudem nicht identisch. Diese Unterschiede, die bei niedrigen Beladungen stärker ausgeprägt sind als bei hohen, führen zu den hohen Streuungen der Messwerte bei niedrigen Beladungen.

Der hier beobachtete Anstieg der Massenaktivität bei reduzierter Katalysatorbeladung steht somit im Einklang mit den Ergebnissen von Hu et al. [119] (s. Abschnitt 3.1.2). gefundenen Verlauf.

Für die Erklärung des Effekts der niedrigeren Massenaktivitäten bei höheren Beladungen werden zwei Arbeitshypothesen aufgestellt: 1. Bei höheren Katalysatorbeladungen ist die zusätzliche Katalysatormasse nicht elektrisch kontaktiert und trägt deshalb nicht zur Aktivität bei. 2. Bei höheren Beladungen von bis zu 800 $\mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{cm}^{-2}$ entspricht der an der RDE gemessene Strom einem Grenzstrom, der methodenbedingt nicht übertreten werden kann.

Um die erste Hypothese zu überprüfen, wird die Abhängigkeit der äußeren Ladung Q_{out} von der Katalysatormasse auf der RDE betrachtet. Sie ist in Abbildung 5.8 in Schwarz auf der linken Ordinate gezeigt. Die beiden Größen zeigen eine proportionale

Abhängigkeit voneinander, die in dieser Art auch von Savinell et al. [112] für thermisches IrO_2 auf Titan und von Burke et al. [110] für RuO_2 beobachtet wurde. Die Proportionalität zwischen Katalysatormasse und der äußeren Ladung Q_{out} zeigt, dass bei allen Beladungen jeweils derselbe relative Anteil der Katalysatormasse am Ladungsaustausch mit dem Elektrolyten beteiligt ist. Die erste Hypothese kann somit nicht bestätigt werden. Es gilt: Bei höheren Beladungen ist die zusätzliche Katalysatormasse elektrisch kontaktiert.

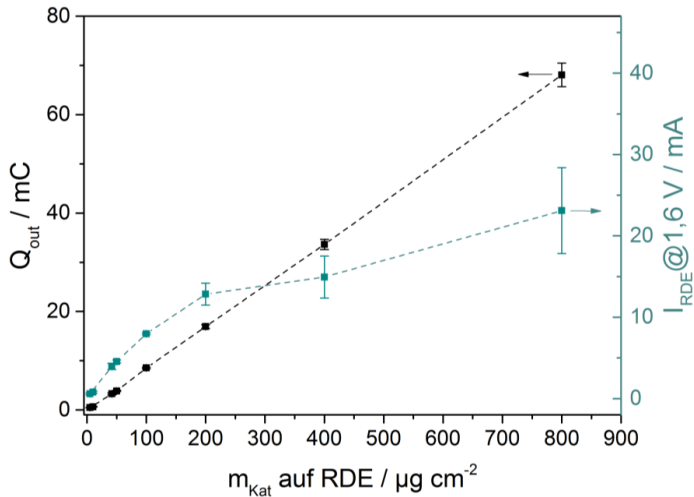


Abbildung 5.8: Einfluss der Katalysatorbeladung der RDE auf die äußere Ladung Q_{out} und den Sauerstoffentwicklungsstrom I_{RDE} . Die gestrichelten Linien dienen als optische Verbindung der Einzelwerte.

Um die zweite Hypothese zu überprüfen, wird nun zusätzlich betrachtet, wie der an der RDE gemessene Strom I_{RDE} von der Katalysatormenge auf der RDE abhängt. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 5.8 auf der rechten Ordinate dargestellt. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass der Anstieg von I_{RDE} nicht proportional zur Katalysatormasse erfolgt sondern, dass die zusätzliche Katalysatormasse in einem geringeren Maße genutzt wird als bei kleineren Beladungen. Die zweite Hypothese kann somit ebenfalls nicht bestätigt werden, denn bis Beladungen von $800 \mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{ cm}^{-2}$ steigen die absolut gemessenen Ströme zwar an, liegen aber bis mindestens $\sim 400 \mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{ cm}^{-2}$ unterhalb des hypothetisch zu erwartenden Grenzstroms. Durch den geringeren Anstieg von I_{RDE} mit der Beladung lässt sich jedoch ableiten, dass die zusätzlichen Katalysatormengen in einem geringeren Maße zur OER beitragen als es bei niedrigen Beladungen der Fall ist. Diese Erkenntnis wird in Abschnitt 5.4.2 für das Verständnis der Sauerstoffentwicklung an den neuen Katalysatoren benötigt. Die Sensibilität der Messmethode auf veränderte Mengen der Aktivkomponente ist somit bei niedrigen Beladungen höher. Für die durchzuführende Vergleichsmessung von Katalysatorsystemen mit unterschiedlichen Iridiumgehalten ist daher eine niedrige Beladung empfehlenswert.

Folgende Kriterien wurden bislang für die Auswahl der optimalen Katalysatorbeladung der RDE ermittelt:

1. Bei allen Katalysatorbeladungen ist die komplette Katalysatormasse elektrisch kontaktiert, weswegen grundsätzlich alle Beladungen verwendet werden können.
2. Beladungen $< 50 \mu\text{g cm}^{-2}$ sind aufgrund der großen Streuungen der Messwerte nicht empfehlenswert, da hierbei der Messaufwand aufgrund der hohen erforderlichen Anzahl an Wiederholungsmessungen erhöht ist.
3. Beladungen $> 200 \mu\text{g cm}^{-2}$ sind aufgrund der geringeren Sensibilität gegenüber der Menge an Aktivkomponente nicht empfehlenswert und weisen aufgrund von verstärkter Gasblasenentwicklung hohe relative Fehler auf.

Die optimale Beladung der RDE ergibt sich somit aus der niedrigsten Beladung, die gleichzeitig eine niedrige Streuung der Messwerte aufweist. Dies ist für die Beladung von $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ erfüllt. Alle nachfolgenden Aktivitätsbestimmungen werden deshalb mit RDE-Beladungen von $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ durchgeführt. Die gewählte Beladung liegt damit im unteren Teil des in der Literatur gefundenen Beladungsbereichs von $10 \mu\text{g cm}^{-2}$ [141] bis $1000 \mu\text{g cm}^{-2}$ [55].

In Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, dass die Struktur der Katalysatorschichten während der Resttrocknung entsteht und sehr inhomogen ist. Zur Charakterisierung von schlecht dispergierbaren Katalysatoren wurde den Tinten Ruß zugesetzt. Es wurde gezeigt, dass Ruß weder aus Sicht der Korrosion noch aus Sicht der ermittelten Aktivität ein Problem in der Schicht darstellt. Die optimale Katalysatorbeladung auf der RDE wurde zu $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ ermittelt. Es wurde gezeigt, dass eine abnehmende Beladung auf der RDE zu höheren ermittelten Aktivitäten führt. Damit steht nun die Methodik bereit, um im nächsten Abschnitt die Charakterisierung der kommerziellen Materialien durchzuführen.

5.3 Identifikation eines Benchmark-Katalysators

Nachdem die Methodik zur Charakterisierung der Katalysatoren optimiert und validiert wurde, wird in diesem Abschnitt aus kommerziellen, iridiumhaltigen Materialien ein Benchmarkmaterial bestimmt. Hierfür werden die Katalysatoren physico-chemisch charakterisiert.

5.3.1 Physikalische und strukturelle Charakterisierung

Für die Auswahl eines geeigneten Benchmarkkatalysators wurde im ersten Schritt die geometrische Oberfläche nach der BET-Methode bestimmt. Durch eine Kristallstrukturanalyse können erste Hinweise auf die katalytische Aktivität zur Sauerstoffentwicklung abgeleitet werden, da geringe Kristallisationsgrade auf höhere Aktivitäten für die Sauerstoffentwicklung hinweisen (s. Abschnitt 2.4.2). Außerdem

wurden die Katalysatorpartikel optisch mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert, um zusätzliche Informationen über die Partikelgrößen zu erhalten.

Bestimmung der BET-Oberfläche

Für die BET-Oberfläche wurden die Proben bei 60 °C in Stickstoffatmosphäre für 24 h getrocknet und die Oberfläche nach der 5-Punkt-BET Methode ermittelt. Die BET-Oberflächen der kommerziellen Proben unterscheiden sich um mehr als eine Größenordnung zwischen IrO₂ (SA) mit 2 m² g⁻¹ und den beiden Materialien IrO₂ (AAe) und IrO₂-TiO₂(Umi) mit 30 m² g⁻¹. Das Material Ir-black (AAe) weist einen mittleren Wert von 14 m² g⁻¹ auf. Die mit 30 m² g⁻¹ größten Oberflächen sind jedoch nur etwa halb so groß wie die auf der Kathodenseite der PEM-Elektrolyse verwendeten rußgeträgerten Platinkatalysatoren mit einer ECSA von bis zu 60 m² g⁻¹ [139]. Bei IrO₂ (AAe) steht damit bei gleicher Katalysatorbeladung auf beiden Elektroden für die OER nur die Hälfte der Oberfläche zur Verfügung wie für die HER auf der Kathode. Die BET-Oberflächen sind in Tabelle 5.2 auf Seite 76 zusammenfassend aufgelistet.

Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Bestimmung der Morphologie und insbesondere der Partikelgröße der kommerziellen Katalysatorproben wurden Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop angefertigt. Diese sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

Bei den Aufnahmen der vier kommerziellen Materialien ist erkennbar, dass sich die drei Materialien (a-c) IrO₂ (AAe), Ir-black (AAe) und IrO₂-TiO₂ (Umi) aufgrund ihrer Partikelform von dem Material (d) IrO₂ (SA) deutlich unterscheiden. Die drei Katalysatoren (a-c) weisen eine Agglomeratstruktur auf, die sich aus kleineren Primärpartikeln zusammensetzt. Für jeden Katalysator wurden die Größen von 200 Primärpartikeln und von 20 Agglomeraten auf mindestens vier Aufnahmen von unterschiedlichen Probenstellen bestimmt und gemittelt (siehe Tabelle 5.2). Aufgrund der Überlagerung von Partikeln können diese im Mittelteil eines Agglomerates nicht eindeutig voneinander getrennt werden. Da die Partikel im Randbereich der Agglomerate einen höheren Kontrast zum Hintergrund aufweisen, wurde die Primärpartikelgröße daher nur an solchen Partikeln bestimmt. Einzelne Primärpartikel sind in Abbildung 5.9 beispielhaft durch eine rote Umrandung hervorgehoben.

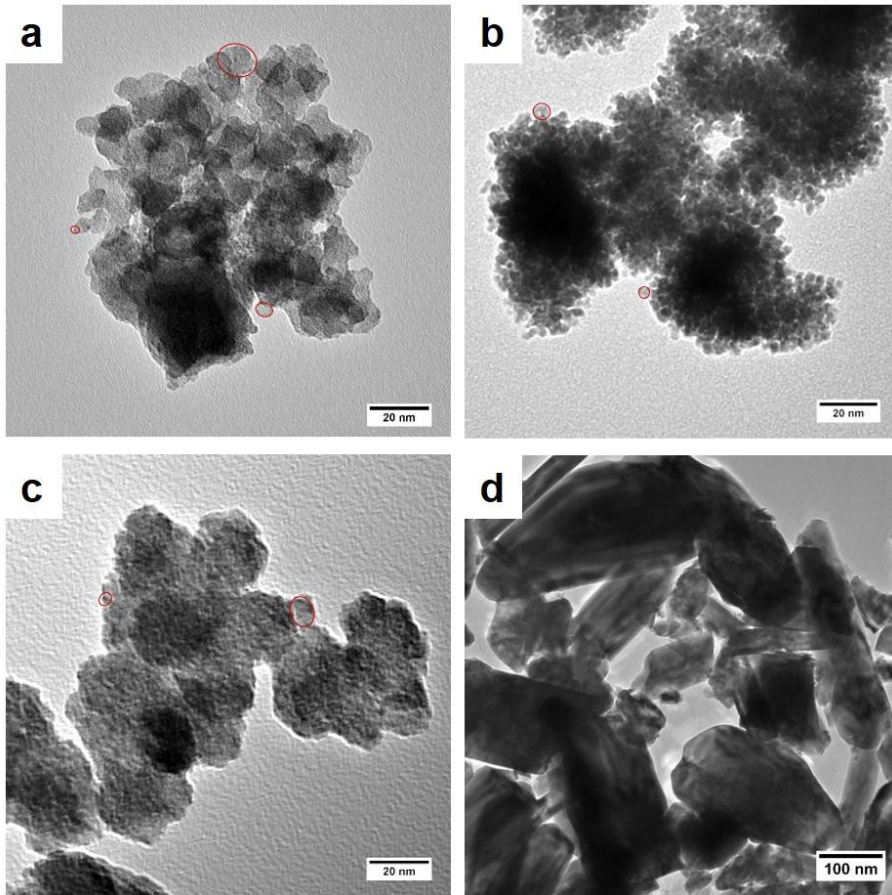


Abbildung 5.9: TEM-Aufnahmen der kommerziellen Katalysatoren. a) IrO_2 (AAe); b) Ir-black (AAe); c) $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi); d) IrO_2 (SA).

Die drei Materialien (a-c) weisen breite Partikelgrößenverteilungen auf, deren Standardabweichungen mit 2,1 bis 6,3 nm etwa 51 bis 88 % der jeweiligen mittleren Partikelgrößen entsprechen. Die Materialien IrO_2 (AAe) und $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) weisen mit Primärpartikel-Durchmessern von 6,5 und 7,2 nm vergleichbare mittlere Größen auf. Diese sind im Mittel größer als die Primärpartikel des Ir-black (AAe) mit 4,1 nm. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung weisen die drei Materialien jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Partikelgröße auf. Die Größe der Agglomerate der drei Materialien ist zwei bis 15-fach so groß wie diejenigen der Primärpartikel. Die Partikelgröße des Materials Ir-black (AAe) wird in einer Literaturstelle [142] mit 30 nm angegeben. Diese Größe entspricht etwa dem Siebenfachen der hier ermittelten Partikelgröße. In der TEM-Aufnahme der Literaturstelle sind jedoch auch deutlich kleinere Partikel zu erkennen. Das legt den Schluss nahe, dass der Autor der Studie die Größe der Agglomerate als Partikelgröße ansieht. Die Agglomeratgröße ist in [142] etwa

halb so groß angegeben wie in der hier vorliegenden Arbeit. Dieser Unterschied könnte durch die Dispergierung der Partikel zur Probenpräparation für das TEM kommen.

Tabelle 5.2: Größen von Primärpartikeln, Agglomeraten und die BET-Oberflächen der kommerziellen Katalysatoren

| Probe | Größen der Primärpartikel in nm | Größe der Agglomerate in nm | BET in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| IrO_2 (AAe) | $6,5 \pm 5,3$ | $17,3 \pm 9,8$ | 30 |
| Ir-black (AAe) | $4,1 \pm 2,1$ | $59,8 \pm 8,2$ | 14 |
| $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) | $7,2 \pm 6,3$ | 27 ± 9 | 30 |
| IrO_2 (SA) | 20 bis 600 | | 2 |

Das Material IrO_2 (SA) unterscheidet sich in Größe und Agglomeration der Partikel deutlich von den ersten drei Materialien und ist in der Teilabbildung d) gezeigt. Es besteht im Unterschied zur ersten Gruppe (a-c) aus separiert vorliegenden Partikeln, die mit Durchmessern von 20 bis 600 nm bis zu 100 mal größer sind als diejenigen der ersten drei Proben.

Kleinere Partikel weisen generell größere spezifische Oberflächen auf. Werden für die vier kommerziellen Materialien die BET-Oberflächen und die Partikelgrößen verglichen, stimmt die Korrelation der beiden Größen nur für die drei oxidischen Materialien mit der erwarteten Korrelation überein. Dabei weist das Material IrO_2 (SA) im Vergleich zu den anderen beiden Oxiden die größten Primärpartikel und die kleinste BET-Oberfläche auf. Die beiden Oxide IrO_2 (AAe) und $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) zeigen jeweils gleiche Partikelgrößen und gleiche BET-Oberflächen. Das Material Ir-black (AAe) sollte der obigen Korrelation folgend eine BET-Oberfläche $> 30 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ aufweisen, liegt jedoch mit $14 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ darunter. Eine Erklärung für diesen Unterschied könnte sein, dass die Probe zusätzlich zu den im TEM erkennbaren Partikeln noch weitere, deutlich größere Partikel enthält. Diese Hypothese soll im Folgenden in einer Kristallstrukturanalyse untersucht werden.

Als Zwischenfazit der optischen Charakterisierung kann festgehalten werden, dass die drei Materialien IrO_2 (AAe), Ir-black (AAe) und $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) kleinere Partikel und höhere BET-Oberflächen als das Material IrO_2 (SA) aufweisen. Sie sind daher für die Herstellung von Elektroden-schichten zu bevorzugen. Zusätzliche Informationen über die Partikelgrößen, den Kristallisationsgrad und die obige Hypothese über zusätzliche größere Partikel können durch Röntgendiffraktometrie erhalten werden.

Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung der kristallographischen Eigenschaften wurden Diffraktogramme der kommerziellen Katalysatoren aufgenommen. Diese Untersuchung hilft bei der Auswahl eines Benchmarkkatalysators, da geringe Kristallisationsgrade des IrO_2 gemäß Abschnitt 2.4.2 auf eine höhere Katalysatoraktivität hinweisen als hohe

Kristallisationsgrade. Außerdem kann durch eine Kristallitgrößenbestimmung die Hypothese untersucht werden, ob die Probe Ir-black (AAe) zusätzlich zu den 4 nm großen Primärpartikeln noch weitere größere Partikel enthält. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgt gemäß Abschnitt 4.3.1. Die vier Diffraktogramme der kommerziellen Katalysatoren sind in Abbildung 5.10 bei Beugungswinkeln von 2 theta zwischen 20 und 95° gezeigt und zur einfacheren Unterscheidung auf der Ordinate verschoben dargestellt. Die Reflexlage von kristallinem Iridium und Iridumoxid ist durch Sterne und Dreiecke markiert. Die gefundenen Phasen und die Gitterparameter sind in Tabelle 5.3 am Ende dieses Abschnitts zusammengefasst.

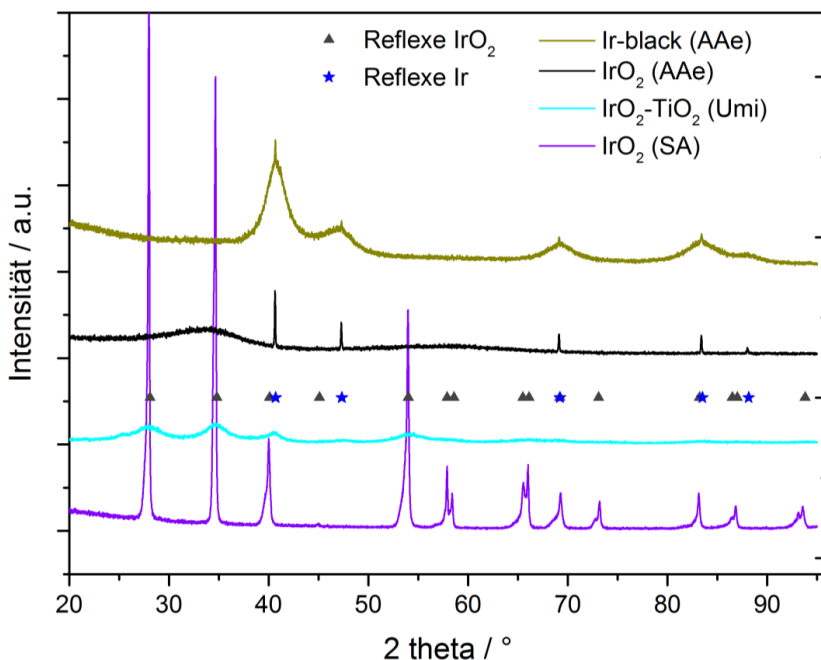


Abbildung 5.10: Diffraktogramme der kommerziellen Materialien. Gelb: Ir-black (AAe), Schwarz: IrO₂ (AAe), Blau: IrO₂-TiO₂ Umi), Lila: IrO₂ (SA).

Das Diffraktogramm des Materials IrO₂ (AAe) (Abbildung 5.10, schwarze Linie) weist sowohl scharfe Reflexe als auch eine breite Intensitätserhöhung im Bereich zwischen 30° und 37° auf. Das Material besteht neben der kristallinen Phase im Wesentlichen aus einem amorphen Anteil², dessen einen Anteil am Probenmaterial > 90 % beträgt. Die scharfen Reflexe können metallischem Iridium zugeschrieben werden, dessen Kristallite größer als 1 µm sind³. Die breite Intensitätserhöhung kann nicht zugeordnet werden. Die Kristallitgröße liegt damit zwei bis drei Größenordnungen über der Größe der Primärpartikel, die in der optischen Charakterisierung aus den TEM-Aufnahmen

² Dieser kann aus dem Halo im vorderen Winkelbereich abgeleitet werden. Der Übersichtlichkeit halber ist dieser Winkelbereich in der Darstellung jedoch ausgelassen.

³ Eine genauere Angabe ist nicht möglich, da ab Kristallitgrößen von 1 µm die Reflexbreite durch die Auflösung des Diffraktometers gegeben ist.

bestimmt wurde. Es kann daraus geschlossen werden, dass die optisch im TEM charakterisierten Primärpartikel amorph sind. Da der kristalline Anteil $< 10 \%$ ist, leisten die sehr großen kristallinen Partikel nur einen geringen Beitrag zur Gesamtoberfläche der Probe. Die großen kristallinen Partikel mit Abmessungen im Mikrometerbereich sind im TEM nicht zu erkennen, denn sie können aufgrund ihrer Dicken nicht vom Elektronenstrahl durchstrahlt werden. Es ist davon auszugehen, dass sich die großen kristallinen Partikel daher in den ausgedehnten, schwarz erscheinenden Probenstellen befinden, die beim Mikroskopieren beobachtet wurden. Diese sind aufgrund ihres geringen Informationsgehaltes hier nicht dargestellt.

Das Material Ir-black (AAe) (Abbildung 5.10, gelbe Linie) weist sowohl scharfe als auch stark verbreiterte Reflexe auf. Die Probe weist amorphe Anteile auf, deren Menge geringer als die von IrO_2 (AAe) ist. Eine genauere Quantifizierung ist aus dem Diffraktogramm nicht durchführbar. Alle Reflexe können metallischem Iridium zugeordnet werden, wobei die scharfen Reflexe zu Kristalliten $> 1 \mu\text{m}$ gehören und die verbreiterten Reflexe zu Kristalliten der Größe $3,74 \pm 0,10 \text{ nm}$. Diese Kristallitgrößen stimmen im Rahmen der Fehlertoleranz mit der optisch ermittelten Primärpartikelgröße von $4,1 \pm 2,1 \text{ nm}$ überein. Es kann daraus geschlossen werden, dass die im TEM charakterisierten Primärpartikel vorwiegend aus einzelnen Kristalliten bestehen. Zusätzlich kann die Hypothese bestätigt werden, dass das Material Ir-black (AAe) neben den etwa 4 nm großen Primärpartikeln noch weitere, deutlich größere Partikel aufweist.

Das Material $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) (Abbildung 5.10, hellblaue Linie) weist breite Reflexe auf, die einem IrO_2 -artigen Gitter zugeordnet werden können. Der Reflex bei 47° kann jedoch nicht indiziert werden. Aus den indizierten Reflexen lassen sich die IrO_2 -Kristallitgrößen zu $3,1 \pm 0,2 \text{ nm}$ bestimmen. Diese Größen liegen somit im Fehlerbereich der optisch ermittelten Partikelgrößen von $7,2 \pm 6,3 \text{ nm}$. Es kann deshalb gefolgert werden, dass die Primärpartikel aus einzelnen oder aus mehreren Kristalliten bestehen. Das Material soll laut Herstellerangaben Titanoxid als Trägermaterial enthalten, weist jedoch neben IrO_2 keine weitere kristalline Phase auf.

Das Material IrO_2 (SA) (Abbildung 5.10, lila Linie) weist sehr scharfe Reflexe und keine amorphe Phase auf. Die Reflexe können kristallinem IrO_2 zugeordnet werden. Die Reflexe weisen auf der Seite der kleineren Beugungswinkel Schultern auf, die einem zweiten Gitter desselben Typs, jedoch größeren Gitterparametern zugeschrieben werden können. Daher kann die Kristallitgröße nur auf etwa 100 nm abgeschätzt werden, was innerhalb des optisch bestimmten Partikelgrößenbereichs von 20 bis 600 nm liegt.

Tabelle 5.3: Kristallitgrößen aus der Röntgenstrukturanalyse der kommerziellen Katalysatoren sowie die optisch bestimmten Partikelgrößen.

| Probe | Kristallitgrößen (aus XRD) in nm | Gitterparameter (aus XRD) in Å ($\pm 0,002$ Å) | Primärpartikel (aus TEM) in nm |
|--|--|---|--------------------------------------|
| IrO ₂ (AAe) | Ir: > 1 µm, zusätzlich: amorph | $a = 3,840$ | $6,5 \pm 5,3$ |
| Ir-black (AAe) | Ir: $3,74 \pm 0,10$ nm Ir: > 1 µm | $a = 3,835$ $a = 3,840$ | $4,1 \pm 2,1$ |
| IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | IrO ₂ : $3,1 \pm 0,2$ nm | $a = 4,51$ $c = 3,17$ | $7,2 \pm 6,3$ |
| IrO ₂ (SA) | IrO ₂ : > 100 nm | $a = 4,490$ $c = 3,158$ | 20 bis 600 |

Auf Basis der Diffraktometrie- und der TEM-Ergebnisse kann festgehalten werden, dass die kommerziellen Materialien IrO₂ (AAe) und Ir-black (AAe) sowohl über einzelne, sehr gut kristallisierte Partikel mit großer Partikelgröße verfügen, als auch über einen amorphen Bereich. Dieser stellt im Falle von IrO₂ (AAe) > 90 % der Probenmasse dar. In TEM-Aufnahmen sind aufgrund von Agglomeration die großen kristallinen Partikel nicht erkennbar, sondern Primärpartikel, die bei Ir-black kristallin und bei IrO₂ (AAe) amorph sind.

Als Zwischenfazit für die Auswahl des Benchmarkkatalysators gilt das Material IrO₂ (SA) aufgrund seiner großen Partikel und dem hohen Kristallisationsgrad als ungeeignet. Die drei verbleibenden Materialien IrO₂ (AAe), Ir-black (AAe) und IrO₂-TiO₂ (Umi) gelten aufgrund ihrer kleinen Partikel als besser geeignet. IrO₂ (AAe) gilt hierbei aufgrund seines hohen amorphen Anteils gemäß Abschnitt 2.4.2 als Favorit für eine hohe katalytische Aktivität. Die beiden verbleibenden Materialien weisen ähnliche Kristallitgrößen von 3,7 nm (Iridium) und 3,1 nm (Iridiumoxid) auf. Zwischen diesen drei Materialien kann noch kein Ranking abgegeben werden. Im nächsten Abschnitt folgt daher die elektrochemische Charakterisierung der Materialien.

5.3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die Bestimmung der elektrochemischen Katalysatoraktivität für die Sauerstoffentwicklung wurde an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) durchgeführt. Alle hier präsentierten Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von Katalysatormaterialien sind um die Messwerte des reinen Rußes korrigiert. Zunächst wurden Zyklovoltammogramme (CVs) aufgenommen, um daraus die spezifische äußere Ladung Q_{out} zu bestimmen. Diese wird gemäß Abschnitt 3.1.1 als Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche angesehen und ist sowohl bei den CVs in Abbildung 5.11 a) als auch in Tabelle 5.4

angegeben. Anschließend wurden die Sauerstoffentwicklungsströme I_{RDE} bei einem Potential von 1,6 V ermittelt, die im LSV in Abbildung 5.11 b) mit angegeben sind.

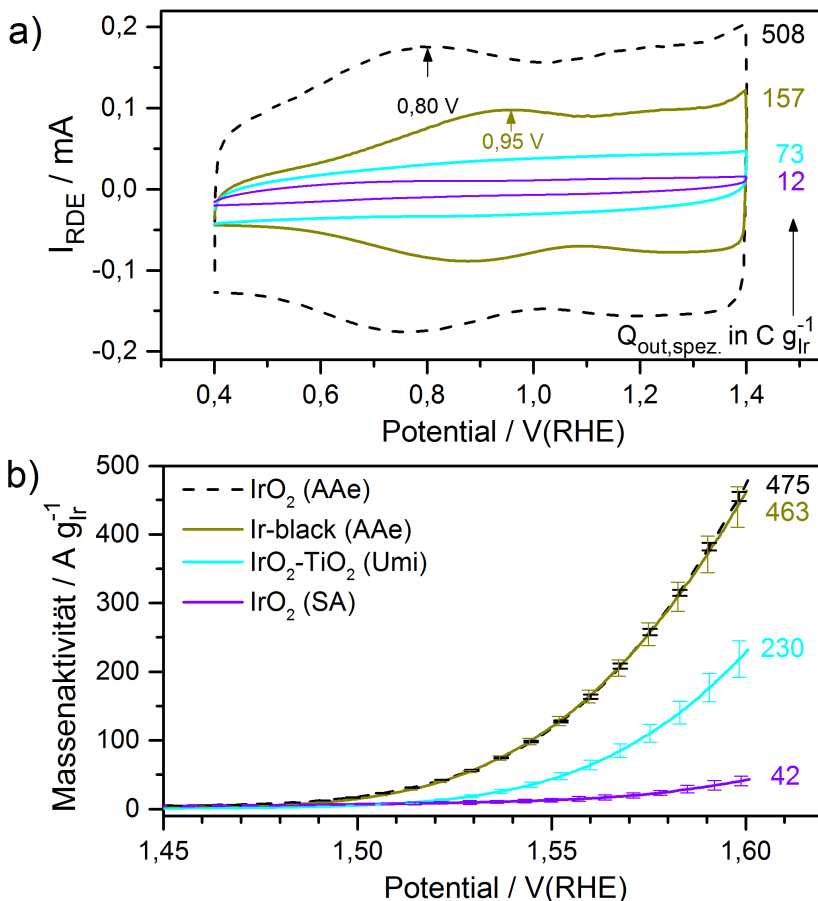


Abbildung 5.11 a) CV und b) LSV der kommerziellen Katalysatormaterialien IrO_2 (AAe), Ir-black (AAe), $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) und IrO_2 (SA).

Das CV von IrO_2 (AAe) ist als schwarz gestrichelte Linie dargestellt und das CV von Ir-black (AAe) in Grün. Beide CVs weisen die in der Literatur als „wellig“ bezeichnete Form ohne scharf definierte Peaks auf (s. Abschnitt 2.4.2). Das breite Maximum von Ir-black (AAe) liegt bei einem Potential von 0,95 V und kann damit gemäß Abschnitt 2.4.1 dem Redoxübergang von Ir(III) zu Ir(IV) zugeordnet werden, der laut Literatur bei 0,98 V auftritt. Bei IrO_2 (AAe) ist das Maximum um 150 mV zu kleineren Potentialen (0,80 V) verschoben, was darauf hindeutet, dass die Oxidschichte bei dieser Probe dicker sein kann als diejenige des Ir-black. In Türkis und in Violett sind die CVs der Materialien $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) und IrO_2 (SA) dargestellt. Beide Materialien weisen nur eine sehr schwach ausgeprägte Welligkeit auf, was relativ zu den beiden AAe-Materialien auf einen geringen Ladungsaustausch mit dem Elektrolyten und auf eine geringe äußere Ladung

hinweist. Die ermittelten äußeren Ladungen variieren um den Faktor 50 und liegen zwischen 12 und 508 mC g_{Ir}⁻¹. Beim Vergleich von Q_{out} mit den Ergebnissen der strukturellen Charakterisierung aus Abschnitt 5.3.1 zeigt sich, dass Materialien mit hohem Kristallisationsgrad und hoher Partikelgröße kleinere äußere Ladungen aufweisen. So weist IrO₂ (SA) mit > 100 nm von allen Materialien die größten Kristallite und Partikel auf und gleichzeitig die kleinste äußere Ladung. IrO₂ (AAe) weist mit 7 nm kleine und vollständig amorphe Partikel und gleichzeitig die größte Q_{out} auf. Diese Ergebnisse sind konsistent mit der Literatur, denn die äußere Ladung nimmt mit der Dicke der amorphen Iridiumoxidschicht zu (s. Abschnitt 2.4.2). Die erwartete Korrelation aus Partikelgröße, Kristallisationsgrad und äußerer Ladung ist somit vorhanden.

In den LSVs von Abbildung 5.11 b) sind die Verläufe der Massenaktivitäten in Abhängigkeit von dem Potential in den entsprechenden Farben dargestellt. Die beiden Materialien IrO₂ (AAe) und Ir-black (AAe) zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit denselben Verlauf der Massenaktivitäten über dem angelegten Potential und erreichen bei 1,6 V die höchsten ermittelten Werte von 475 und 463 A g_{Ir}⁻¹. IrO₂ (AAe) weist von beiden jedoch die geringere Standardabweichung auf (8 anstatt 32 A g_{Ir}⁻¹). IrO₂-TiO₂ (Umi) zeigt einen flacheren Verlauf der Massenaktivität mit dem Potential als die beiden AAe-Materialien. IrO₂ (SA) zeigt im gesamten Potentialbereich die niedrigsten Massenaktivitäten. Ein Vergleich der beiden Materialien mit der höchsten Massenaktivität zeigt, dass sich IrO₂ (AAe) und Ir-black (AAe) bei gleichen Massenaktivitäten durch den Faktor drei in der äußeren Ladung unterscheiden. Ein Vergleich aller vier Materialien in Tabelle 5.4 zeigt jedoch, dass Proben mit größerer äußerer Ladung auch höhere Massenaktivitäten zeigen.

Tabelle 5.4: Elektrochemische Kennzahlen der kommerziellen Katalysatormaterialien.

| Material | $Q_{spezifisch}$ C g_{Iridium}⁻¹ | Massenaktivität MA A g_{Iridium}⁻¹ |
|--|---|--|
| IrO ₂ (AAe) | 508 | 475 |
| Ir-black (AAe) | 157 | 463 |
| IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | 73 | 230 |
| IrO ₂ (SA) | 12 | 42 |

Die hohe Aktivität der beiden AAe-Materialien kann analog zur Diskussion der äußeren Ladung mithilfe der Erkenntnisse aus der strukturellen Charakterisierung aus Abschnitt 5.3.1 erklärt werden. Dabei wurde beobachtet, dass die beiden AAe-Materialien aus kleinen Partikeln bestehen (4 bis 6 nm) und neben den kristallinen Bereichen auch amorphe enthalten. Diese weisen höhere Aktivitäten auf als kristalline (s. Abschnitt 2.4.2). Die erhöhte Aktivität amorpher Bereiche kann die hohe Aktivität der beiden AAe-Materialien im Vergleich zu den stärker kristallinen Materialien IrO₂-TiO₂ (Umi) und IrO₂ (SA) erklären. Dass IrO₂ (SA) von allen Materialien die niedrigste Aktivität aufweist, steht ebenfalls im Einklang mit den bisherigen Erkenntnissen über dieses Material. Es liegen große Kristallite (> 100 nm) und sehr große Partikel (bis 600 nm) vor,

die von allen Proben die niedrigste BET-Oberfläche aufweisen. Es befindet sich daher nur ein geringer Teil des vorhandenen Iridiums an der Oberfläche, sodass für die Sauerstoffentwicklung nur vergleichsweise wenige aktive Zentren zur Verfügung stehen.

Mit dem Abschluss der elektrochemischen Charakterisierung der kommerziellen Katalysatoren liegen nun alle notwendigen Informationen vor, um ein Benchmarkmaterial zu definieren.

5.3.3 Definition des Benchmarkkatalysators

Auf Basis der Ergebnisse aus den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 wird IrO_2 (AAe) als Benchmark-Katalysator für diese Arbeit ausgewählt. Das Material zeichnet sich von den beiden elektrochemisch aktivsten Materialien durch die kleinere Streuung bei Wiederholungsmessungen aus. Das Benchmarkmaterial weist bei 1,6 V und einer Katalysatorbeladung von $100 \mu\text{g}_{\text{Kat}} \text{ cm}^{-2}$ eine Massenspezifische Aktivität von $475 \text{ A g}_{\text{Ir}}^{-1}$ auf. Es besteht aus amorphen Partikeln der Größe $6,5 \pm 5,3 \text{ nm}$, die ihrerseits zu Agglomeraten der Größe $17,3 \pm 9,8 \text{ nm}$ aggregiert sind. Zusätzlich zu den kleinen amorphen Partikeln liegen einzelne große Kristallite aus metallischem Iridium vor, von denen angenommen wird, dass sie aufgrund ihrer geringen Oberfläche nicht signifikant zur Sauerstoffentwicklung beitragen. Die Katalysatorstruktur weist auf TEM-Aufnahmen keine Elemente mit Wiedererkennungswert oder Alleinstellungsmerkmalen auf.

5.4 Katalysatormaterialien mit reduziertem Iridiumgehalt

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt 31 neue Katalysatorsysteme untersucht, die vom Max Planck Institut für chemische Energiekonversion (MPI-CEC) in Mülheim (Ruhr) synthetisiert und zur Verfügung gestellt wurden. In dieser Arbeit wurden alle 31 Katalysatorsysteme getestet. Allerdings sollen zu Gunsten der Übersichtlichkeit nur die fünf aussichtsreichsten Materialien an dieser Stelle nähergehend beschrieben werden. Die fünf Katalysatorsysteme werden im Folgenden mit Kat. A – E bezeichnet. Sie werden charakterisiert und mit dem Benchmark aus Abschnitt 5.3.3 verglichen. Hierfür werden die Katalysatoren zunächst in Abschnitt 5.4.1 strukturell und anschließend in Abschnitt 5.4.2 elektrochemisch charakterisiert, wo auch die Gründe für die eventuelle Aktivitätsunterschiede erforscht werden. Auf Basis der erhaltenen Daten wird in Abschnitt 5.4.3 das aktivste der neuen Materialien ausgewählt.

5.4.1 Physikalische und strukturelle Charakterisierung

Analog zur Charakterisierung der kommerziellen Materialien wurden eine Kristallstrukturanalyse durch Röntgendiffraktometrie, die Bestimmung der BET-Oberflächen und die optische Charakterisierung der Partikel mittels TEM durchgeführt. Die in der Materialübersicht in Abschnitt 5.1 angegebenen Iridiumgehalte wurden dabei mittels EDX an den Katalysatorproben ermittelt.

Röntgendiffraktometrie

Die Diffraktogramme der neuen Katalysatorsysteme und des Benchmarks sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Auswertung der Diffraktogramme ergibt, dass Kat. D als einziges der fünf Materialien eine iridiumhaltige, kristalline Phase aufweist.

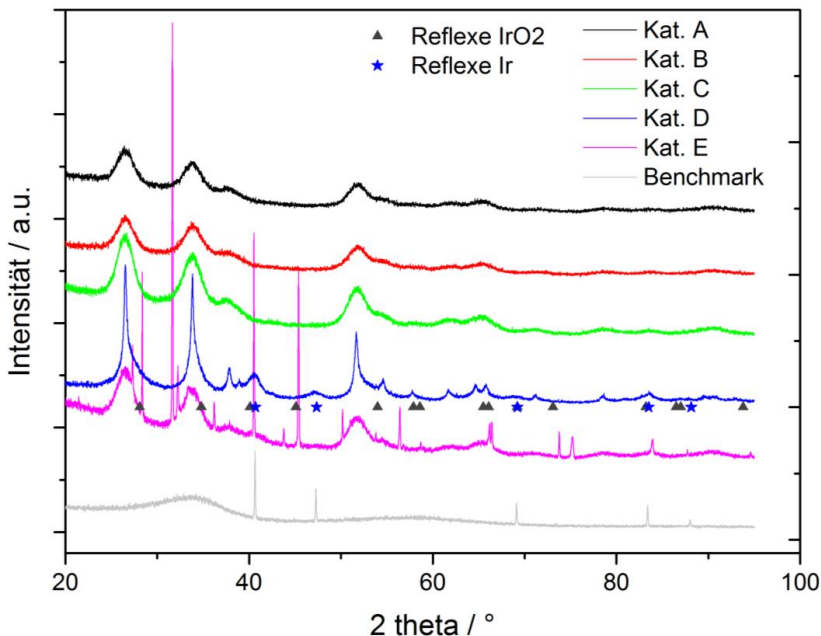


Abbildung 5.12 Röntgendiffraktometrie der neuen Katalysatorsysteme im Vergleich mit dem Benchmark.

Die Katalysatoren **Kat. A**, **Kat. B** und **Kat. C** weisen als einzige kristalline Phase ein tetragonales Gitter aus einem Antimon-Zinn-basierten Mischoxid (ATO) mit einer Kristallitgröße von $4,8 \pm 0,2$ nm auf.

Kat. D weist zwei tetragonale Gitter aus Mischoxiden der Elemente Sb und Sn auf (ATO). Eins der beiden Gitter weist Kristallitgrößen von > 50 nm, das andere weist kleinere Kristallite von $8,0 \pm 0,5$ nm Größe auf. Es liegt weiterhin das oben erwähnte kristalline, metallische Iridium mit Kristallitgrößen von $7,4 \pm 0,2$ nm vor, dass etwa 40 % der kristallinen Masse ausmachen.

Kat. E besteht ebenfalls aus einem tetragonalen Gitter eines Mischoxids aus Sb und Sn. Zusätzlich sind sehr gut kristallisiertes NaCl und KCl vorhanden, die etwa 25 Gew.-% der kristallinen Masse ausmachen und Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess darstellen können.

Die Pulverdiffraktometrie hat ergeben, dass nur Kat. D eine kristalline iridiumhaltige Phase aufweist. Da in allen Materialien jedoch mittels EDX Iridium gefunden wurde (s. Tabelle 5.1) weisen die übrigen Katalysatorsysteme daher Iridium in amorphen

Bereichen auf. Um weitere Informationen über den strukturellen Aufbau der Katalysatorsysteme und deren Morphologie zu erhalten, wird als nächstes die elektronenmikroskopische Charakterisierung der Katalysatormaterialien vorgestellt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Abbildung 5.13 zeigt TEM-Aufnahmen der neuen Katalysatoren Kat. A bis Kat. E. Die Buchstaben der Teilabbildungen entsprechen hierbei den Katalysatorkategorien. Die Katalysatorsysteme Kat. A bis Kat. D lassen sich dabei zu einer Gruppe zusammenfassen. Sie weisen kleine iridiumhaltige Partikel zwischen 2,2 und 4,0 nm Größe auf, die auf dem Trägermaterial aus ATO verteilt sind. Die Größen der iridiumhaltigen Partikel wurden an jeweils mindestens 200 nm bestimmt. Sie sind in Abbildung 5.13 mit angegeben. Die Verteilung der Iridiumpartikel auf dem Träger ist bei Kat. A und B gleichmäßiger. Kat. B weist mehr Iridiumpartikel pro Trägerpartikel auf als Kat. A, was mit seinem höheren Iridiumgehalt von 46 Gew.-% im Vergleich zu 36 Gew.-% korreliert. Kat. C und Kat. D weisen weniger und ungleichmäßiger verteilte Iridiumpartikel auf als Kat. A und B, was durch die nochmals verringerte Ir-Beladung von 24 Gew.-% erklärt werden kann. Die Partikelgröße von Kat. D ist herstellungsbedingt mit 4 nm etwa doppelt so groß wie die der Materialien Kat. A und Kat. B mit 2,2 und 2,4 nm.

Im Gegensatz zu den Katalysatoren Kat. A bis Kat. D konnte Kat. E nicht mit statistisch notwendiger Genauigkeit im Elektronenmikroskop untersucht werden. Das Material veränderte unter Einwirkung des Elektronenstrahls seine Form und entfernte sich von dem TEM-Probenhalter. Es konnte daher nur diese eine Aufnahme angefertigt werden. Sie zeigt einen hohen Agglomerationsgrad der Partikel.

Die Materialien Kat. A bis Kat. D unterscheiden sich strukturell von den kommerziellen Materialien. Sie weisen eine definierte Größe der iridiumhaltigen Partikel auf und ihre Iridiumpartikel liegen einzeln oder in kleinen Agglomeraten vor. Sie ähneln in ihrer Morphologie dabei den kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren, die in Abbildung 2.9 skizziert ist. Für die Auswahl des besten Sauerstoffentwicklungskatalysators nachfolgend wird die elektrochemische Charakterisierung vorgestellt.

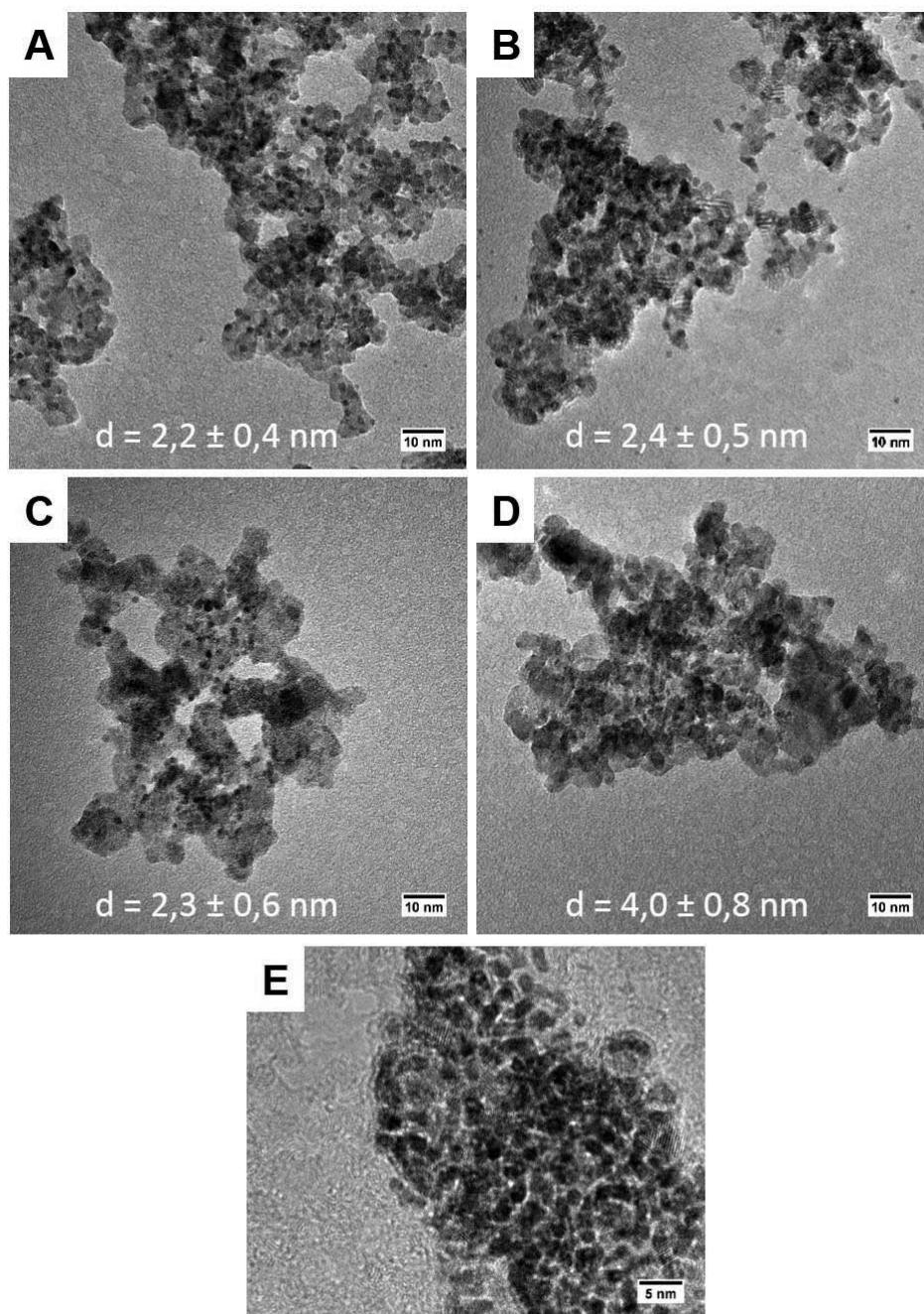


Abbildung 5.13: TEM-Aufnahmen der neuen Katalysatorsysteme. Teilabbildungen A bis E entsprechen den jeweiligen Katalysatoren Kat. A bis Kat. E. Die Größen der Ir-Partikel sind für die Katalysatoren Kat. A – D in den jeweiligen TEM-Aufnahmen angegeben.

5.4.2 Elektrochemische Charakterisierung

In Abbildung 5.14 sind die CVs (a) und die Verläufe der Massenaktivitäten (b) für die fünf neuen Katalysatorsysteme sowie für den Benchmark gezeigt.

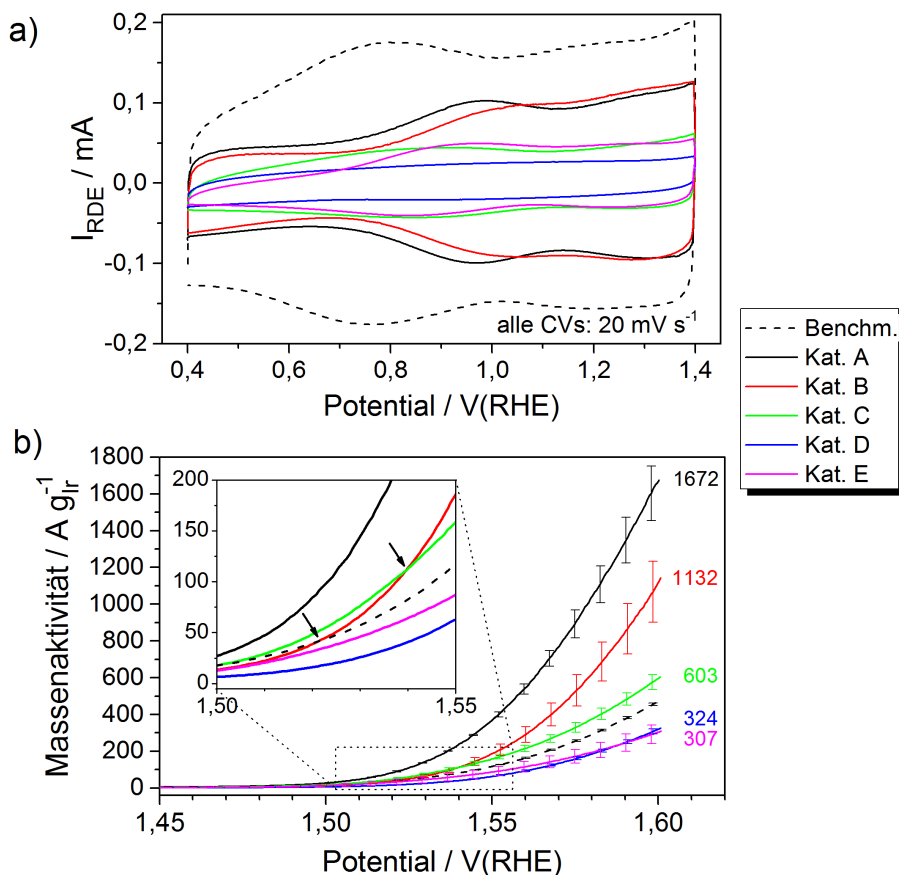


Abbildung 5.14 a) CVs und b) Massenaktivitäten der neuen Katalysatorsysteme und des Benchmarks.

Die CVs der neuen Katalysatoren schließen eine kleinere Fläche ein als das CV des Benchmarks, was an dem reduzierten Iridiumgehalt der Elektrodenschichten der neuen Katalysatoren liegt. Hierauf wird in Abschnitt 5.4.3 genauer eingegangen. Mit Ausnahme von Kat. D (blau) können alle CVs als „wellig“ beschrieben werden. Die Positionen des Hauptpeaks variieren zwischen 0,91 V für Kat. C und 0,99 V für Kat. A und können gemäß Abschnitt 2.4.1 dem Redoxübergang von Ir(III) zu Ir(IV) zugeordnet werden. Das Material Kat. D weist lediglich ein kapazitives CV auf. Es ähnelt damit denjenigen der kommerziellen Materialien $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) und IrO_2 (SA) aus Abschnitt 5.3.2. In allen drei Materialien liegen die iridiumhaltigen Partikel kristallin vor. Sowohl das kapazitive CV, als

auch die hohe Kristallinität der Iridiumphase sind Hinweise auf eine vergleichsweise geringe Aktivität für die Sauerstoffentwicklung. Diese ist für die neuen Katalysatoren in Abbildung 5.14 b) dargestellt. Tatsächlich weist die Massenaktivität von Kat. D zusammen mit Kat. E die niedrigsten Werte in diesem Vergleich auf.

Die Reihenfolge der höchsten Massenaktivitäten hängt vom Auslesepotential ab. Exemplarisch sind in der Vergrößerung von Abbildung 5.14 b) zwei Kreuzungspunkte mit Pfeilen markiert, an denen sich die Reihenfolge ändert. Diese Änderung ist insbesondere bei Kat. B deutlich. Das Material weist bei einem Potential von 1,50 V die zweitniedrigste Massenaktivität und bei Potentialen oberhalb von 1,52 V die zweithöchste auf. Beim Auslesepotential von 1,6 V deuten die Steigungen der Kurven jedoch keinen weiteren Kreuzungspunkt bei noch höheren Potentialen an. Bei dem Auslesepotential von 1,6 V liegen die Massenaktivitäten der neuen Katalysatorsysteme zwischen 307 und 1672 A g_{Ir}⁻¹ und schließen somit den Benchmark ein. Kat. A zeigt mit 1672 A g_{Ir}⁻¹ eine mehr als dreimal so hohe Massenaktivität auf wie die des Benchmarks. Alle fünf Katalysatoren zeigen somit eine Aktivität für die Sauerstoffentwicklung, weisen jedoch sowohl kapazitive als auch wellige CVs auf. Daraus folgt, dass OER-aktive, iridiumhaltige Materialien sowohl wellige, als auch rein kapazitive CVs aufweisen können. Die Form der CVs ist daher nicht ausschlaggebend für die Sauerstoffentwicklung. Für den leistungsstärksten der neuen Katalysatoren sollen nun die Ursachen für die höhere Massenaktivität erforscht werden.

Da Kat. A die höchste Massenaktivität aller neuen Katalysatorsysteme aufweist, werden nun die Ursachen dieser erhöhten Aktivität erforscht. Hierfür wird die äußere Ladung Q_{out} der beiden Materialien überprüft. Da diese gemäß Abbildung 5.8 proportional zur Katalysatormenge auf der RDE ist, müssen bei einem Vergleich der äußeren Ladungen von Kat. A und dem Benchmark Proben mit identischer Menge an Iridium auf der RDE gewählt werden. Daher wird von nun an mit unterschiedlichen Benchmarkbeladungen gearbeitet. Ergebnisse, die mit „Benchm (s) m: stand.“ bezeichnet sind, sind dabei mit der in Abschnitt 5.2.3 gefundenen optimalen Beladung von 100 µg cm⁻² ermittelt worden. Die mit „Benchm (r) m: red.A“ bezeichneten Aktivitäten des Benchmarks wurden mit einer reduzierten Beladung von 42 µg cm⁻² ermittelt, bei der die Menge an Iridium Aktivkomponente auf der RDE mit derjenigen des Kat. A übereinstimmt. Abbildung 5.15 zeigt die spezifische äußere Ladung auf der rechten Ordinate als graue Säulen und I_{RDE} auf der linken Ordinate als schwarze Punkte.

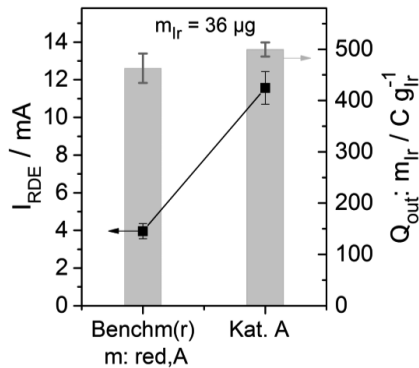


Abbildung 5.15: Sauerstoffentwicklungsstrom I_{RDE} und spezifische äußere Ladung $Q_{out} \cdot m_{Ir}$ für Benchmark und Kat. A.

Aus Abbildung 5.15 ist ersichtlich, dass die spezifische äußere Ladung Q_{out} der beiden Katalysatoren im Rahmen der Messgenauigkeit gleich ist. Die absolute Aktivität I_{RDE} von Kat. A ist jedoch etwa dreimal so hoch wie die des Benchmarks. Da sich Q_{out} als Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche nicht unterscheidet, ist die Erklärung für die höhere Aktivität des Kat. A nicht in der Größe der Oberfläche zu finden. Da sich die absolute Aktivität jedoch sehr wohl unterscheidet, muss die mittlere Aktivität der vorhandenen Oberfläche unterschiedlich sein. Zwei Gründe könnten dies verursachen, die als Arbeitshypothese formuliert werden: i) die Kinetik der Sauerstoffentwicklung an der Oberfläche des Kat. A ist erhöht und ii) von der vorhandenen Oberfläche nimmt im Falle des Kat. A ein größerer Anteil an der OER teil als beim Benchmark.

Zur Bestätigung der ersten Hypothese i) wird die Tafelauftragung herangezogen. Die Polarisationskurven der drei besten neuen Katalysatoren Kat. A, Kat. B und Kat. C, sowie diejenigen der Benchmarkmessungen Benchm. (s) und Benchm. (r) sind dafür in der Tafelform in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Tafelsteigungen wurden im Potentialbereich 1,49 bis 1,57 V bestimmt. Dieses Intervall ist durch zwei horizontale, graue Linien markiert. Es ist bekannt, dass an Iridiumoberflächen bei Potentialen von $> 1,57 \text{ V}$ eine Änderung des Mechanismus zur Sauerstoffentwicklung auftreten und sich die Tafelsteigung dadurch ändern kann [143].

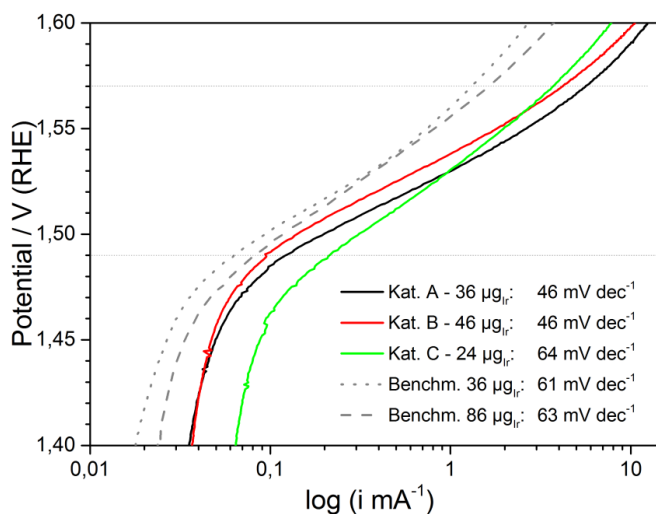


Abbildung 5.16: Tafelauftragung der Polarisationskurven der Materialien Kat. A, B, C sowie des Benchmarks mit zwei verschiedenen Beladungen.

Die Tafelsteigungen der fünf dargestellten Proben lassen sich in zwei Gruppen zusammenfassen. Die Tafelsteigungen von Kat. A und Kat. B sind mit $\sim 46 \text{ mV dec}^{-1}$ gleichgroß. Sie sind jedoch niedriger als diejenigen der zweiten Gruppe bestehend aus Kat. C und den beiden Benchmarkbeladungen mit $\sim 62 \text{ mV dec}^{-1}$. Alle Tafelsteigungen liegen damit in dem für Iridiumnanopartikel beobachteten Bereich von 40 bis 60 mV dec^{-1} [51, 144]. Die unterschiedlichen Tafelsteigungen der beiden Gruppen zeigen an, dass unterschiedliche Teilschritte eines Reaktionsmechanismus geschwindigkeitsbestimmend sind. Dabei kann es sich für die Proben Kat. A und Kat. B um den Electrochemical Oxide Path handeln, bei dem in diesem Fall der zweite Reaktionsschritt mit 40 mV geschwindigkeitsbestimmend ist [16]. Beim Benchmark und dem Kat. C kann der zweite Schritt im Oxide Decomposition Path geschwindigkeitsbestimmend sein, dem eine Tafelsteigung von 60 mV zugeschrieben wird [16]. Die Untersuchung der Tafelsteigung ergibt, dass der neue Katalysator Kat. A eine niedrigere Tafelsteigung und daher einen anderen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Sauerstoffentwicklung aufweist als der Benchmarkkatalysator. Die Hypothese i) kann daher für das Potentialintervall von $1,49$ bis $1,57 \text{ V}$ bestätigt werden. Die mittlere Aktivität pro vorhandener Oberfläche ist somit in diesem Potentialintervall höher als diejenige des Benchmarkkatalysators.

Zur Überprüfung der Hypothese ii) sind in Abbildung 5.17 vergleichend die TEM-Aufnahmen der beiden Materialien gezeigt.

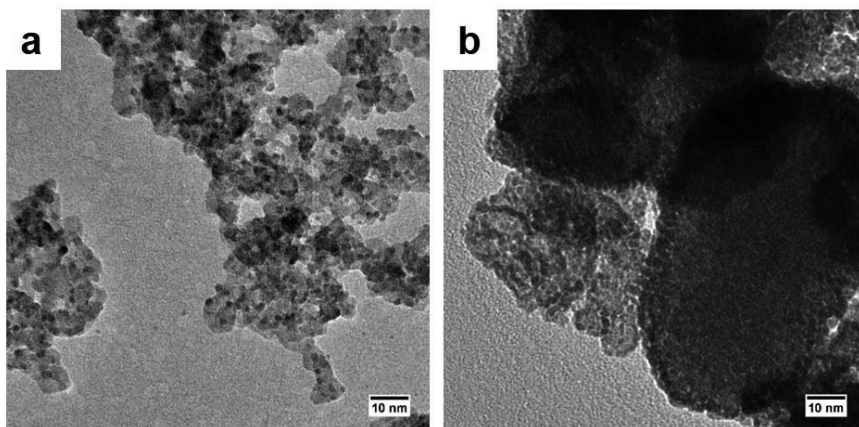


Abbildung 5.17: TEM-Aufnahmen des Kat. A. (a) und des Benchmarks (b).

Sowohl Kat. A (Abbildung 5.17 a), als auch der Benchmark (Abbildung 5.17 b) weisen kleine Primärpartikel auf, wie es bereits in den Abschnitten 5.3.1 und 5.4.1 diskutiert wurde. Im Falle des Kat. A sind diese gut separiert voneinander auf dem Trägermaterial ATO aufgebracht. Im Gegensatz dazu weist der Benchmarkkatalysator Bereiche mit großen Agglomeraten auf, die aus den kleineren Primärpartikeln bestehen (siehe auch Tabelle 5.2). Alle Partikel haben direkten Kontakt zueinander, es befinden sich jedoch nur einige der Partikel an der einhüllenden Fläche solcher Agglomerate. Daher kann sowohl der Antransport von Wasser, als auch der Abtransport des produzierten Sauerstoffs zu Partikeln im Inneren solcher Agglomerate gehemmt sein. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sich die gesamte Ladung Q_{total} und die äußere Ladung Q_{out} für keinen der neuen Katalysatoren oder den Benchmarkkatalysator im Rahmen der Messfehler unterscheiden. Daraus kann geschlossen werden, dass alle Katalysatoren ausschließlich äußere Ladung aufweisen und damit der diffusive Zugang zu allen Partikeln gewährleistet ist. Die Ladung Q wird jedoch nicht während der Sauerstoffentwicklung bestimmt, sondern nach einer Konditionierphase bestehend aus mehr als 100 Zyklen im CV. Wie im Grundlagenteil in Abschnitt 2.4.1 beschrieben wurde, läuft die Ladungsspeicherung an Iridiumelektroden unter Austausch von Protonen mit dem Elektrolyt ab. Sobald dieser Elektrolyt zu den innenliegenden Partikeln vorgedrungen ist, kann dort die Ladungsspeicherung ablaufen und die dort vorliegende Oberfläche trägt zur voltammetrischen Ladung Q bei. Bei einsetzender Sauerstoffentwicklung muss jedoch verbrauchtes Wasser nachgeliefert und erzeugter Sauerstoff abtransportiert werden. Es kann sein, dass dieser Transportprozess in solchen Agglomeraten nicht in ausreichender Geschwindigkeit ablaufen kann, was in diesem Fall dazu führen würde, dass die innenliegende Oberfläche zwar zur Ladung beiträgt, aber nur in reduziertem Maße auch zur Sauerstoffentwicklung. Ein grundlegender Unterschied zwischen dem Benchmarkmaterial und Kat. A stellt die Trägerkomponente ATO dar. Dieser führt zu größeren Abständen der Iridiumpartikel und sorgt somit dafür, dass keine Agglomerate aus reiner Aktivkomponente entstehen. Die

obigen Überlegungen zu einer Transporthemmung treffen somit für Kat. A nicht zu. Da eine Überprüfung eventueller Massentransportlimitierung innerhalb der Katalysatorpartikel mit der zur Verfügung stehenden Methodik nicht durchgeführt werden konnte, kann abschließend keine definitive Aussage über die Hypothese ii) gemacht werden. Die Vermutung, dass ein Support die Dispersion von Katalysatorpartikeln verbessert und dadurch die Aktivität erhöht wird wurde jedoch auch von Scott et al. [74] geäußert.

Im vorliegenden Abschnitt konnte gezeigt werden, dass der neue Katalysator aus zweierlei Gründen eine bessere Aktivität aufweist als der Benchmark. Zum ersten weist er kleinere Tafelsteigungen im Potentialbereich 1,49 bis 1,57 V auf, was auf einen schnelleren Ablauf der Sauerstoffentwicklungsschließen lässt. Zum zweiten weist er eine stark verbesserte Verteilung der Iridiumpartikel auf, wobei deren spezifische Oberfläche gleichgroß ist. Der größere Partikelabstand durch Einsatz der Trägerkomponente kann zu besseren Transporteigenschaften innerhalb des Katalysatorsystems Kat. A relativ zum Benchmark führen. Für den Einsatz des neuen Katalysators in der CCM muss neben einer hohen Massenaktivität auch die absolute Aktivität betrachtet werden. Nachfolgend wird daher aus den neuen Katalysatoren derjenige ausgewählt, der für den Einsatz in der CCM die höchste Eignung aufweist.

5.4.3 Identifikation des aktivsten neuen Katalysatorsystems

Ein hoher Wert für die Massenaktivität steht für einen hohen Sauerstoffentwicklungsstrom pro Masse an eingesetztem Iridium. Bezogen auf die eingesetzte Iridiummenge würde jeder Katalysator mit hoher Massenaktivität somit eine Reduktion des Iridiumeinsatzes und somit eine günstigere CCM ermöglichen. Im späteren Elektrolysebetrieb muss die CCM jedoch nicht nur massenbezogen sondern auch absolut einen hohen Strom ermöglichen. Um einen passenden Katalysator auszuwählen, muss somit neben einer hohen Massenaktivität MA, auch eine hohe absolute Aktivität I_{RDE} vorhanden sein. Für die fünf neuen Katalysatorsysteme ist die Gegenüberstellung dieser beiden Größen in Abbildung 5.18 dargestellt. Nach links ist dabei die absolute Aktivität I_{RDE} und nach rechts die Massenaktivität MA bei einem Potential von 1,6 V aufgetragen. Zusätzlich sind die entsprechenden Werte für den Benchmark bei den zwei Katalysatorbeladungen („Benchm (s) m: stand.“ und „Benchm (r) m: red.A“) eingetragen.

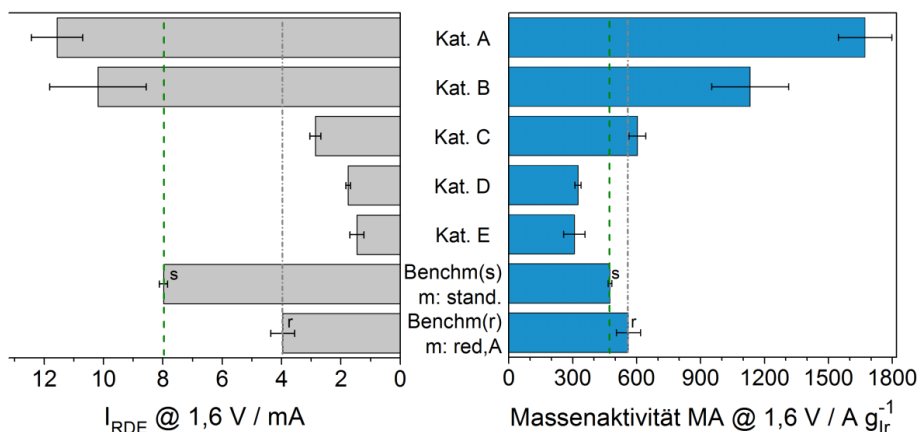


Abbildung 5.18 Massenaktivität MA und absolute Aktivität I_{RDE} bei 1,6 V.

Aus Abbildung 5.14 ist bereits bekannt, dass die drei neuen Katalysatoren Kat. A bis Kat. C höhere Massenaktivitäten als der Benchmark (s) aufweisen. Von diesen zeigen jedoch in Abbildung 5.18 nur die beiden Proben Kat. A und Kat. B zusätzlich auch RDE-Ströme I_{RDE} , die um 45 % und 28 % größer als der des Benchmarks (s) sind. Kat. A weist mit 11,6 mA und 1672 A/g_{Ir} dabei für beide Bewertungskriterien die höchsten Werte auf. Kat. A wird daher als der neue Katalysator mit den höchsten absoluten und massenbezogenen Aktivitäten ausgewählt. Die Gründe für die erhöhte Leistung wurden bereits erklärt. Sie sind eine um 16 mV dec⁻¹ geringere Tafelsteigung. Zusätzlich kann der Massentransport innerhalb dieses Katalysatorsystems durch den Träger verbessert sein. Um die Aktivität von Kat. A mit derjenigen des Benchmarks korrekt vergleichen zu können, müssen die Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.3 berücksichtigt werden. Dort wurde gezeigt, dass die an der RDE ermittelte Massenaktivität des Benchmarks mit abnehmender RDE-Beladung ansteigt. Folglich müssen für den direkten Vergleich von Kat. A mit dem Benchmarkmaterial die Ergebnisse für die gleiche Iridiumbeladung auf der RDE verglichen werden, also mit „Bench (r) m: red,A“. Diese sind in Abbildung 5.18 in der untersten Zeile aufgetragen. Der Vergleich der Aktivitäten zeigt, dass sowohl die absolute, als auch die massennormierte Aktivität von Kat. A deutlich über denen des Benchmarks liegen. Die absolute Aktivität I_{RDE} ist dabei um 195 % größer und die massennormierte Aktivität MA ist um 198 % größer als die Werte des Benchmark (r). Die Verwendung der korrekten Benchmarkbeladung Benchm(r) führt dazu, dass die absolute Aktivität des Kat. A im Vergleich zum Benchmark deutlich steigt (von +44 % auf +195 %) und die Massenaktivität geringfügig sinkt (+250 % auf +198 %). Diese Werte sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Vergleich der Aktivitäten des Kat. A bezüglich der zwei Beladungen des Benchmarkkatalysators Benchm (r) und Benchm (s).

| | Kat. A | |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| | I_{RDE} @ 1,6 V in mA | MA @ 1,6 V in $A\ g_{Ir}^{-1}$ |
| vs. Benchmark (r) | + 195 % | + 198 % |
| vs. Benchmark (s) | + 44 % | + 250 % |

Es wurde gezeigt, dass sowohl die absolute, als auch die massennormierte Aktivität des neuen Kat. A etwa 200 % über denjenigen des Benchmarks liegen. Alle ermittelten Eigenschaften von Kat. A sind zusammengefasst in Form eines Radardiagramms im Anhang von Kapitel 5 dargestellt. Kat. A wird als bester neuer Katalysator deshalb in situ getestet, um seine Eignung als Anodenkatalysator zu verifizieren.

5.5 Einsatz von Kat. A als Anodenkatalysator in der CCM

Bei der ex situ Charakterisierung wurde das Material Kat. A als bester Katalysator identifiziert. Um seine Leistungsfähigkeit auch in situ zu verifizieren, wurde von der Firma SolviCore eine CCM mit dem Kat. A als Anodenkatalysator hergestellt. Hierfür wurde Nafion 117 als Membran und ein Pt/C-Katalysator auf der Kathode verwendet. Zur Leistungsbeurteilung ist in Abbildung 5.19 die Polarisationskurve einer Zelle mit dieser CCM in Rot aufgetragen. Als Vergleich ist eine Polarisationskurve mit dem Benchmark als Anodenkatalysator bei gleicher Membran und gleichem Kathodenkatalysator in Schwarz aufgetragen. Die Anodenbeladung mit Kat. A betrug $0,62\ mg_{Ir}\ cm^{-2}$, diejenige der Benchmark-CCM betrug $1,93\ mg_{Ir}\ cm^{-2}$. Dargestellt sind die iR-korrigierten Zellspannungen, um die Auswirkungen der beiden Katalysatoren genauer erkennen zu können.

Die CCM mit Kat. A zeigt bei niedrigen Stromdichten im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche und bei hohen Stromdichten eine schlechtere Zellspannung als die Vergleichs-CCM mit dem Benchmarkkatalysator. Der Überschneidungspunkt liegt bei $0,67\ A\ cm^{-2}$.

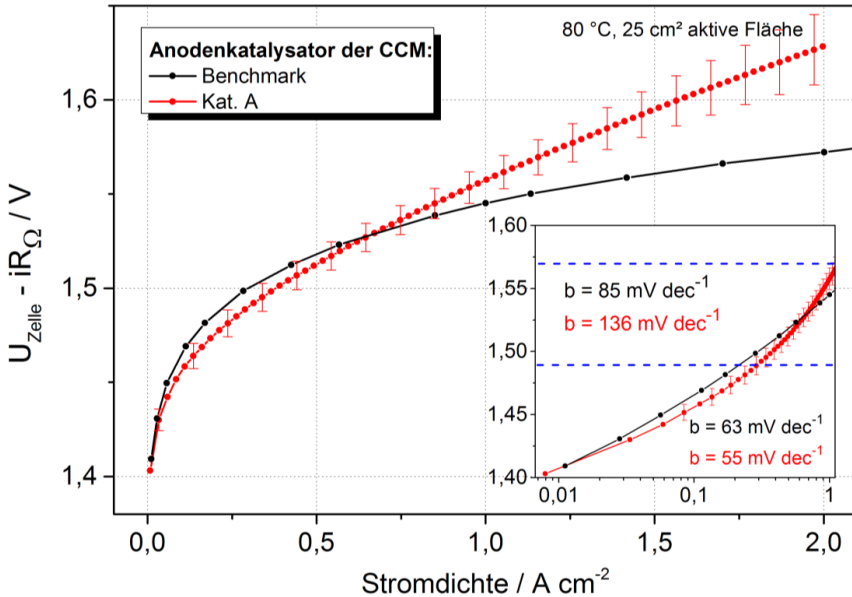


Abbildung 5.19: Polarisationskurven von CCMs mit dem neuen Katalysators Kat. A und dem Benchmark als Anodenkatalysator.

Im Einsatz in Abbildung 5.19 sind dieselben Polarisationskurven nochmal über dem Logarithmus der Stromdichte aufgetragen. Aus dieser Auftragung können die Tafelsteigungen b der Spannungsverläufe ermittelt werden. Es werden zwei Spannungsbereiche für die Ermittlung der Tafelsteigungen unterschieden. Der höhere Spannungsbereich von 1,49 bis 1,57 V entspricht demjenigen der ex situ Charakterisierung in Abschnitt 5.4.3. In diesem Spannungsbereich liegt auch der Überschneidungspunkt der Polarisationskurven. Im niedrigeren der beiden Spannungsbereiche ist die Tafelsteigung des neuen Kat. A mit 55 mV dec^{-1} kleiner als die des Benchmarks mit 63 mV dec^{-1} . Die bessere Zelleistung bei kleinen Stromdichten kann daher durch eine niedrigere Tafelsteigung begründet werden. Im höheren Spannungsbereich weisen beide Polarisationskurven größere Tafelsteigungen auf als im ersten Bereich (Kat. A mit 136 mV dec^{-1} und der Benchmark mit 85 mV dec^{-1}). Beide Werte sind größer als diejenigen, die ex situ in Abschnitt 5.4.3 ermittelt wurden (46 und 62 mV dec^{-1}). Dieser Unterschied kann an Massentransportüberspannungen liegen, die in der iR -korrigierten Polarisationskurve aufgrund der Stromdichte enthalten sind. Die ex situ an der RDE beobachteten Ströme liegen für Kat. A bei $1,6 \text{ V}$ und 25°C bei etwa 60 mA cm^{-2} . Bei derselben Zellspannung und 80°C sind die in situ beobachteten Ströme mit $1,56 \text{ A cm}^{-2}$ etwa 26-mal so groß. Bei diesen Stromdichten können in der Elektrolysezelle neben dem ohmschen Widerstand noch weitere, durch die Impedanz nicht erfassbare Beiträge zur Zellspannung vorliegen (diese Beobachtung wird in Kapitel 6 diskutiert). Solche Beiträge verfälschen die Bestimmung von Tafelsteigungen.

Abschließend kann festgehalten werden, dass der neue Katalysator Kat. A für niedrige Stromdichten eine bessere Zellspannung ermöglicht als der Benchmark. Die Leistungsfähigkeit des neuen Katalysators 36 Gew.-% IrO_2 auf ATO konnte somit bestätigt werden.

5.6 Zwischendiskussion

Das vorliegende Kapitel soll dazu beitragen, den Einsatz an Iridium in der PEM-Elektrolyse zu reduzieren. In dem hierfür verfolgten Ansatz wurde ein Katalysatorsystem mit reduziertem Iridiumanteil verwendet. Ziel der Untersuchungen war dabei zum einen, ein Katalysatorsystem zu finden, das eine mindestens gleichhohe Aktivität wie ein Benchmarkmaterial liefert und dabei einen geringeren Iridiumanteil aufweist. Zum anderen sollten, sofern ein geeigneter Katalysator gefunden wird, die Leistungsunterschiede des neuen Katalysators und des Benchmarks erforscht werden. Beide Ziele wurden erreicht. Aus 31 zur Verfügung stehenden Materialien wurde mittels einer optimierten Methodik das vielversprechendste Material identifiziert.

1. Der leistungsstärkste Katalysator Kat. A ist ein geträgerter Katalysator. Er besteht aus amorphen Iridiumpartikeln, die mit einem Massenanteil von 36 Gew.-% auf Trägerpartikeln aus mit Antimon dotiertem Zinnoxid (ATO) aufgebracht sind. Kat. A weist ex situ eine massenbezogene Aktivität für die OER auf, die um 198 % besser ist als diejenige des Benchmarks. Dabei liegt seine absolute Aktivität sogar um 195 % höher als diejenige des Benchmarks.
2. Die erhöhte Aktivität von Kat. A stammt von der um 16 mV dec^{-1} reduzierten Tafelsteigung im Potentialbereich von 1,49 bis 1,57 V relativ zum Benchmark. Das entspricht einer erhöhten mittleren Aktivität der vorhandenen Oberfläche. Während die Abstände der Iridiumpartikel bei Kat. A durch den verwendeten Träger größer sind als beim Benchmark, unterscheidet sich die äußere Ladung (Maß für die ECSA) nicht. Daher wurde die Hypothese aufgestellt, dass Kat. A zusätzlich zu den niedrigeren Tafelsteigungen noch einen optimierten Massentransport zu den aktiven Iridiumzentren aufweist. Die Hypothese konnte im Rahmen der Arbeit nicht bestätigt werden.
3. CCMs mit dem Kat. A als Anodenkatalysator zeigen im Stromdichtebereich zwischen null und $0,67 \text{ A cm}^{-2}$ um 8 mV dec^{-1} kleinere Tafelsteigungen und innerhalb der Standardabweichung die gleiche Zellspannung relativ zur Benchmark-CCM. In diesem Stromdichtebereich konnte der Iridiumeinsatz in der CCM durch Kat. A um 67 % reduziert werden.
4. Der Benchmarkkatalysator IrO_2 (AAe) zeigt größere Massenaktivitäten bei abnehmender Katalysatorbeladung auf der RDE. Für die Bewertung von Katalysatoren ist es daher essentiell, gleiche Beladungen der Aktivkomponenten zu vergleichen.

Im folgenden Kapitel soll die Langzeitstabilität von CCMs untersucht werden.

6 Charakterisierung des Langzeitverhaltens von Elektrolysezellen

Im vorangegangenen Kapitel wurde ein Katalysator mit reduziertem Iridiumgehalt ausfindig gemacht, mit dem die Iridiumbeladung einer Elektrolysezelle gesenkt werden kann. Neben der Aktivität eines Katalysators spielt insbesondere die Langzeitstabilität eine wichtige Rolle. Das übergeordnete Ziel der nachfolgenden Kapitel 6 und 7 ist die Ermittlung der Langzeitstabilität von CCMs mit reduzierten Iridiumbeladungen auf der Anode. Hierfür werden in diesem Kapitel zunächst verschiedene Betriebsbedingungen hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Langzeitstabilität untersucht. Zur Trennung unterschiedlicher Alterungsphänomene der Elektrolysezelle werden in diesem Kapitel sowohl die Standardmethoden „Elektrochemische Impedanzspektroskopie“ und „Messung der elektrischen Leitfähigkeit“, als auch ein neu entwickeltes Vorgehen eingesetzt. Die sich daraus ergebenden Verbesserungspotentiale fließen in Kapitel 7 in Form von zusätzlicher Messmethodik ein.

6.1 Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Alterung

Wenn Elektrolyseure an erneuerbare Energiequellen gekoppelt sind, unterliegt die aufzunehmende Leistung zeitlichen Schwankungen. Der Elektrolyseur muss deshalb in einem breiten Stromdichtebereich betrieben werden können. In Bezug auf Alterungstests bedeutet diese Vorgabe, dass die Langzeitstabilität bei einer Vielzahl an Betriebspunkten überprüft werden muss. Es ist anzunehmen, dass die Alterungsrate bei einigen Betriebspunkten kritischer ist als bei anderen. Aus der Literatur geht jedoch nicht hervor, welche Stromdichten oder Zellspannungen bei Elektrolyseuren als kritisch einzustufen sind. Im Abschnitt 2.5 wurde gezeigt, dass Langzeittests in der Literatur entweder bei einer konstanten Stromdichte oder bei stark schwankenden Stromprofilen durchgeführt werden, die einem Photovoltaik- oder Windprofil nachempfunden sind. Nur in einer Studie [76] wurde ein kontrolliert dynamisches Profil verwendet, jedoch die Alterungsraten nicht kommentiert. Ziel des vorliegenden Kapitels ist es daher, den Einfluss des Stromdichteprofiles auf die Zellalterung zu ermitteln.

Für die Vergleichsuntersuchung wurden vier identisch aufgebaute Zellen eingesetzt. Die verwendeten CCMs wurden von der Firma SolviCore zur Verfügung gestellt. Alle CCMs wiesen dieselben Chargen bezüglich der Katalysatoren, der Membran und der Herstellung auf. Die Katalysatorbeladung der Anode liegt bei $2,25 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi). Die Kathodenbeladung entspricht $0,8 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin auf Kohlenstoff (Pt/C). Diese Katalysatorbeladungen werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Standardbeladung bezeichnet. Der Anodenkatalysator $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) wurde bereits im Abschnitt 5.3 vorgestellt und charakterisiert. Es wurden vier unterschiedliche

Stromdichteprofile untersucht. Diese sind im Folgenden mit den Buchstaben A, B, C und D bezeichnet. Bei den Profilen A und B handelt es sich um zeitlich konstante Stromdichten von 1 A cm^{-2} und 2 A cm^{-2} . Die Profile C und D sind dynamische Profile, bei denen jeweils zwei Stromdichten abwechselnd für eine Dauer von jeweils 6 Stunden vorgegeben werden. Bei Profil C wechselt die Stromdichte von 2 auf 1 A cm^{-2} , bei Profil D wechselt die Stromdichte von 2 auf 0 A cm^{-2} . Die Stromprofile und der verwendete Zellaufbau sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Alle Zelltemperaturen betrugen 80°C und alle Zellen wurden bei Atmosphärendruck betrieben.

Tabelle 6.1: Stromdichteprofile und Details zum Zellaufbau der vier Zellen.

| Nr. | Art | Stromdichten und Dauer | Zellaufbau (für alle identisch) |
|-----|-----------|--|---|
| A | konstant | 1 A cm^{-2} | - <u>Anode</u> : $2,25 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) |
| B | konstant | 2 A cm^{-2} | - <u>Kathode</u> : $0,8 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Pt/C}$ |
| C | dynamisch | 2 und 1 A cm^{-2} , jeweils 6 h | - <u>Membran</u> : Nafion 117 - <u>Stromkollektor Anode</u> : poröser Titansinterkörper $42 \times 42 \text{ mm}$ |
| D | dynamisch | 2 und 0 A cm^{-2} , jeweils 6 h | - <u>Stromkollektor Kathode</u> : Kohlepapier $43 \times 43 \text{ mm}$ |

Die sich ergebenden Zellspannungen und die Einzelpotentiale der Anode und Kathode wurden ausgelesen. Als Referenzelektrodentyp kam eine DHE zum Einsatz (s. Abschnitt 4.2.4). Aus den während des Langzeittests aufgezeichneten Polarisationskurven wurden die drei Spannungen bei $0,03$, bei 1 und bei $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ ausgelesen, die nachfolgend als $U_{0,03}$, U_1 und U_2 bezeichnet werden. Diese Stromdichten entsprechen zum einen der Anfangsstromdichte der Polarisationskurven und zum anderen der Betriebsstromdichten der Stromprofile. Der Langzeittest lief über 1009 h . Im Anschluss daran blieben die Zellen temperiert und eine zusätzliche Polarisationskurve wurde bei der Zeitmarke von 1019 h aufgenommen. Der experimentell beobachtete Verlauf der Zellspannung bei den vier Stromprofilen ist in Abbildung 6.1 in Schwarz gezeigt. Die Nummerierung der Teilabbildungen entspricht denjenigen der Stromprofile. Zusätzlich zur Zellspannung während des Langzeittests sind die beiden Spannungen $U_{0,03}$ und U_2 durch graue Dreiecke dargestellt. Für Profil A ist zusätzlich U_1 durch blaue Kreise dargestellt, denn diese wurde bei 1 A cm^{-2} betrieben. Mit einem roten Kreuz sind die Zeitpunkte markiert, an denen während des Tests Impedanzmessungen durchgeführt wurden. Am Verhalten der Zellspannung bei der Referenzstromdichte von 2 A cm^{-2} (U_2) ist erkennbar, dass das angelegte Strom-dichteprofil einen großen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Zellspannung aufweist.

Bei Betrieb mit einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} (**Profil A**) bleibt die Zellspannung im Zeitverlauf stabil. Sie steigt dabei innerhalb der ersten 50 h um etwa 7 mV an und liegt anschließend bis zum Ende des Experiments nach 1019 h bei Werten von $1,697 \pm 2 \text{ mV}$.

Im Gegensatz zur zeitlich stabilen Zellspannung bei Betrieb mit 1 A cm^{-2} steigt die Zellspannung bei konstantem Betrieb im **Profil B** mit 2 A cm^{-2} im Zeitverlauf stark an und weist Sprünge in der Zellspannung auf. Diese Sprünge treten immer dann auf, wenn die konstante Stromdichte von 2 A cm^{-2} durch entweder eine Polarisationskurve (graue Dreiecke) oder durch eine Impedanzmessung (rote Kreuze) unterbrochen wird. Im Falle der Polarisationskurven handelt es sich bei den Spannungssprüngen um Änderungen zwischen -6 mV (840 h) und $+17 \text{ mV}$ (672 h). Der Abfall der Zellspannung nach einer durchgeführten Impedanzmessung ist auf das kurzzeitige Abschalten des Zellstroms für den Zeitraum des Umbaus von Netzgerät auf Potentiostat zurückzuführen. Nach dem Wiedereinschalten des Elektrolysestroms liegen die Zellspannungen um 55 und 122 mV (bei 505 h und 1019 h) niedriger als vor dem Ausschalten. Nach dem deutlichen Abfall nimmt die Zellspannung im Folgenden wieder schneller zu. Sie liegt jedoch insgesamt etwa eine Woche lang niedriger als vor der kurzzeitigen Abschaltung bei 504 h. Der konstante Betrieb mit 2 A cm^{-2} stellt somit einen Betriebsmodus mit hoher Alterungsrate dar. Die Alterungsrate ist jedoch in den einzelnen Zeitabschnitten unterschiedlich.

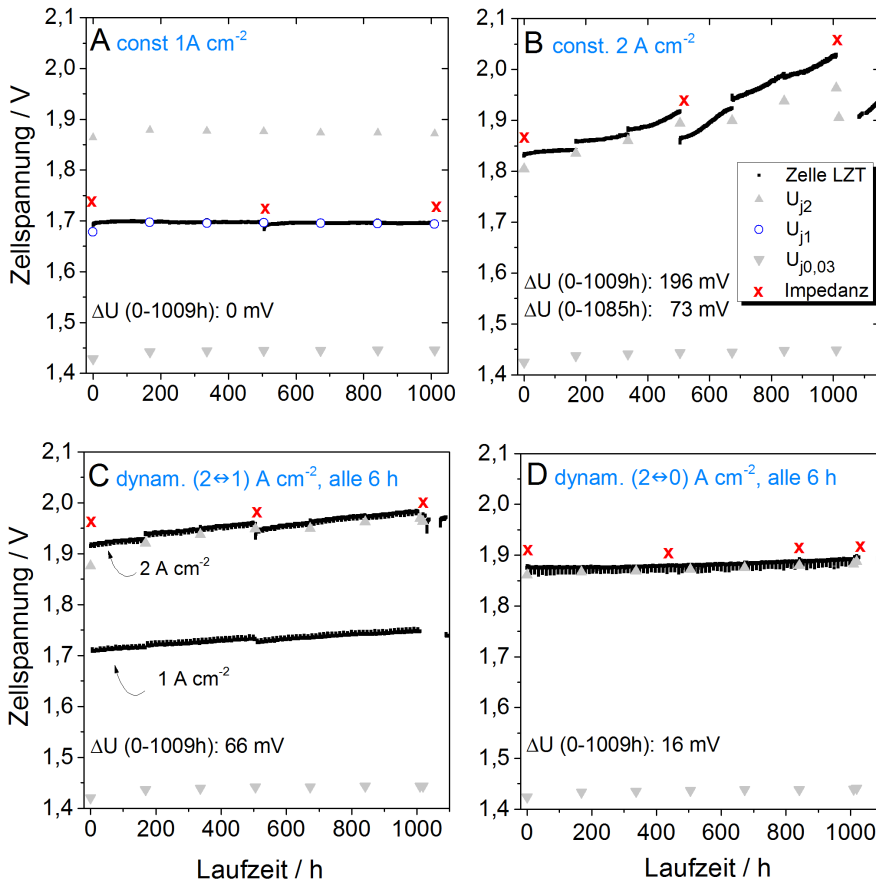


Abbildung 6.1: Verlauf der Zellspannung über 1000 h in Abhängigkeit des Stromprofils.

Ähnliche Phänomene werden bei dem Betrieb mit dem **Profil C** beobachtet, bei dem die Stromdichte abwechselnd 1 A cm^{-2} und 2 A cm^{-2} beträgt. Bei dieser Zelle ist die Stromdichte nach der Polarisationskurve bei 168 h um 10 mV angestiegen und nach der Impedanzmessung bei 505 h um 15 mV abgefallen. Anschließend steigt die Zellspannung weiter linear an. Insgesamt weist die Zelle eine Alterungsrate von $66 \mu\text{V h}^{-1}$ auf.

Die Zelle, die mit dem **Profil D** betrieben wurde, weist eine geringe Alterungsrate von $16 \mu\text{V h}^{-1}$ auf. Hierbei wurde die Stromdichte jeweils nach einer Betriebsdauer von 6 h bei 2 A cm^{-2} für 6 weitere Stunden ausgeschaltet. Die Zellspannung verändert sich dabei im Intervall bis 1019 h nur gering.

An dem sprunghaften Absinken der Zellspannung nach einer kurzzeitigen Unterbrechung der Stromdichte ist erkennbar, dass die Zellspannungszunahme sowohl reversible als auch irreversible Anteile aufweist. Die Existenz eines reversiblen Anteils ist daran erkennbar, dass die Zellspannung nach einer Abschaltung des Stroms verbesserte (=niedrigere) Werte aufweist. Die verbesserte Zellspannung erreicht erst nach einer bedeutenden Zeitspanne (ca. eine Woche bei Zelle B) wieder den Wert vor der Abschaltung. Die Existenz eines irreversiblen Anteils ist daran erkennbar, dass die Zellspannung nicht bis auf den Ausgangswert bei Testbeginn abfällt, sondern sich höhere Zellspannungen einstellen. Aus den vorgestellten Langzeitexperimenten können bislang folgende Beobachtungen zusammengefasst werden:

- Konstante Zelleistung bei Betrieb mit 1 A cm^{-2} bei 1,697 V.
- Große Zellspannungserhöhung (196 mV über 1000 h) bei Betrieb mit 2 A cm^{-2} bei anfänglich 1,83 V.
- Zellspannungserhöhung enthält reversible und irreversible Anteile.
- Reversible Anteile können durch Ausschalten des Stroms zurückgesetzt werden.

Die Ursachen der Zellalterung werden durch Auswertung der Einzelpotentialmessungen, durch die Impedanzspektroskopie und durch die Analyse der Polarisationskurven in den folgenden Kapiteln weiter erforscht.

6.2 Lokalisation der Alterungseffekte

Um die Alterungseffekte zu lokalisieren und ihre Ursache zu erforschen werden die Veränderungen der Einzelpotentiale herangezogen. Hierfür wurde eine Referenzelektrode des Typs DHE eingesetzt, die in den Abschnitten 3.2.1 und 4.2.4 erklärt wurde. Die Einzelpotentiale wurden an den jeweiligen Bipolarplatten abgegriffen und enthalten somit Beiträge von Elektroden-schicht, Stromkollektor und Bipolarplatte, sowie alle Kontaktwiderstände. Die ermittelten Elektrodenpotentiale sind in Abbildung 6.2 für die vier unterschiedlichen Stromdichteprofile gezeigt. Die Zuordnung der Teilabbildungen entspricht derjenigen aus Abbildung 6.1. Die Zellspannungen sind in Schwarz, die Anodenpotentiale in Rot und die Kathodenpotentiale in Grün dargestellt. Es ist zu beachten, dass bei den Einzelpotentialen die absolute Potentiallage aufgrund der in

Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Fehlpassung der Elektrodenkanten nicht bewertet werden darf. Der Fokus liegt bei dieser Messmethode deshalb auf der zeitlichen Veränderung der Potentiale. Die Fehlerbalken der Einzelpotentiale wurde gemäß Abschnitt 4.2.4 zu 3 mV abgeschätzt. Sie liegen innerhalb der graphischen Datenpunkte.

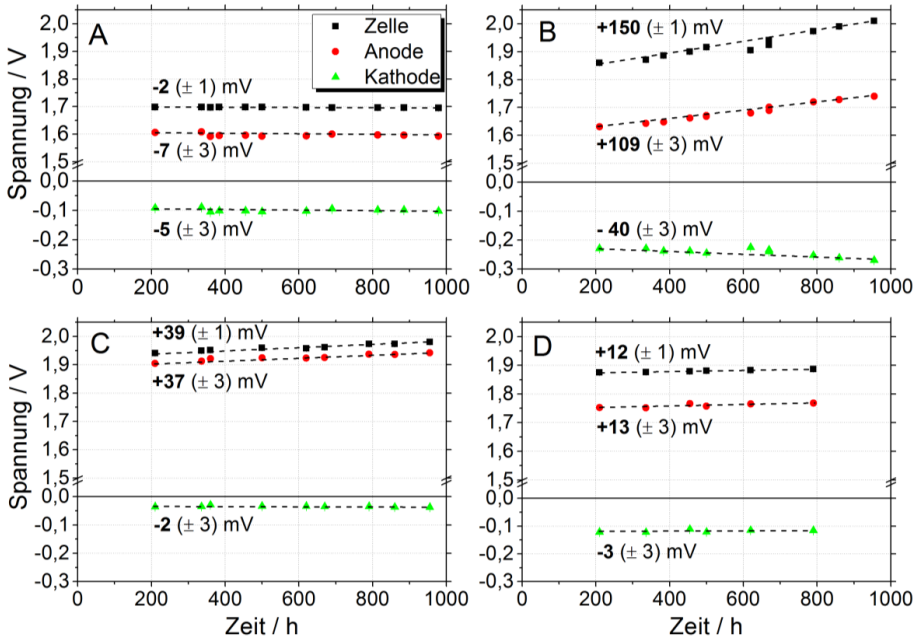


Abbildung 6.2: Einzelpotentiale der vier unterschiedlichen Stromdichteprofile.

Beim Betrieb mit dem **Profil A** sinken sowohl die Zellspannung als auch die Anoden- und Kathodenpotentiale im Zeitverlauf um 2 bis 7 mV ab. Die Abnahme der Einzelpotentiale entspricht für die Anodenseite einer Abnahme der Überspannung und für die Kathode einer Zunahme der Überspannung. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Einzelpotentiale unverändert. Die Zelle, die mit dem **Profil B** betrieben wurde, zeigt hohe Anstiege der Zellspannung sowie beider Einzelpotentiale. Es ist erkennbar, dass im betrachteten Zeitraum das anodische Einzelpotential mit 109 mV stärker gestiegen ist als das kathodische mit 40 mV. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Ursache für die Alterung zu 73 % auf der Anodenseite begründet ist. Der Spannungsanstieg kann sowohl von der Elektroden-schicht, also auch vom Sinterkörper oder der Bipolarplatte stammen. Eine genaue Aufteilung kann jedoch erst durch weitere Messmethodik vorgenommen werden. Bei Betrieb mit den dynamischen **Profilen C und D** bleiben die Kathodenpotentiale im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und die Anodenpotentiale steigen an. Die gesamte Zellalterung kann für diesen Fall der Anodenseite zugeordnet werden. Alle Zellen, die eine Alterung aufweisen (B, C und D), zeigen somit eine starke Zunahme des Anodenpotentials. Weitere Informationen über die Alterung der Zellen können durch die Impedanzmessungen gewonnen werden.

Das Verhalten der Einzelzellen im Zeitverlauf kann mithilfe der Impedanzspektroskopie näher untersucht werden. Es wurden hierfür die Zellimpedanzen bei den Stromdichten $0,05 - 0,11 - 1 - 1,5 - 2 \text{ A cm}^{-2}$ untersucht. Für die vier Zellen sind die Impedanzspektren in Abbildung 6.3 im Zeitverlauf gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils die Impedanz für diejenige Stromdichte gezeigt, mit der die jeweilige Zelle auch während der Langzeituntersuchung beaufschlagt war.

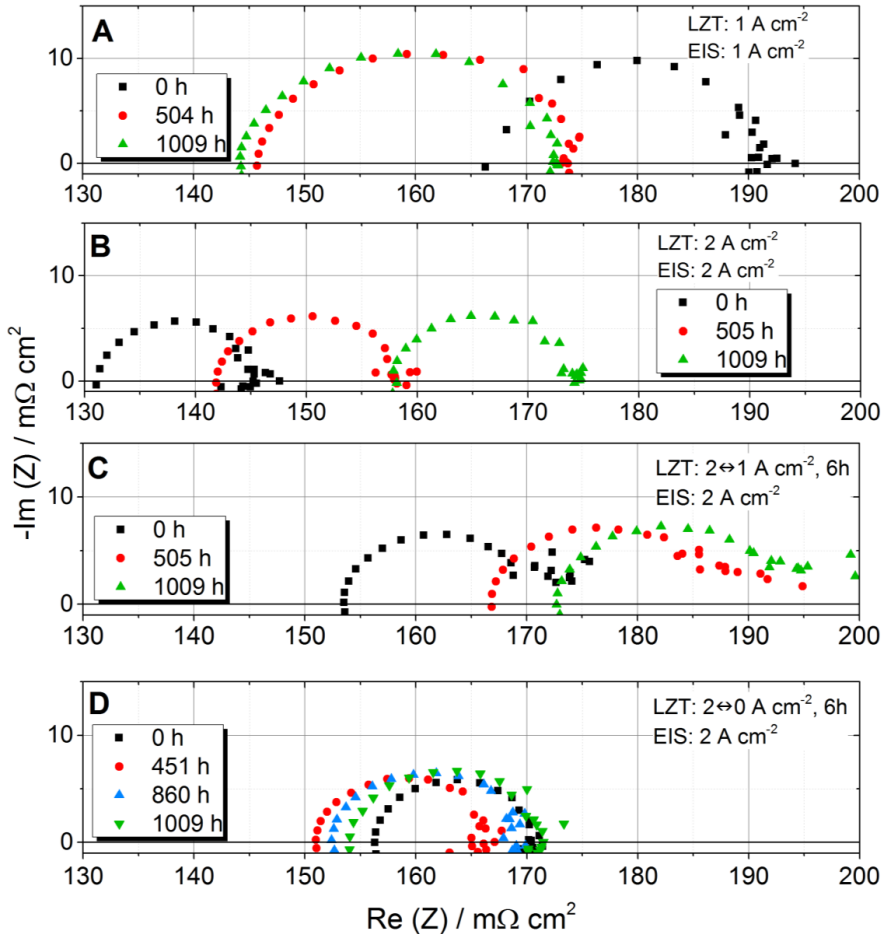


Abbildung 6.3: Impedanzspektren zu unterschiedlichen Betriebsstunden, galvanostatisch aufgenommen bei A) 1 A cm^{-2} und B-D) 2 A cm^{-2} .

Die Zelle, die mit **Profil A** betrieben wurde, zeigt im Impedanzspektrum einen Halbkreis, der sich mit zunehmender Laufzeit nach links hin zu kleineren ohmschen Zellwiderständen verschiebt. Diese Verschiebung um $\sim 22 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ läuft fast vollständig in der ersten Hälfte des Langzeittests zwischen 0 und 504 h ab ($\sim 21 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$). Zwischen 504 und 1009 h fällt der ohmsche Zellwiderstand nur unwesentlich ab ($\sim 2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$). Genau wie Zelle A, zeigt auch die Zelle mit **Profil B** im Impedanzspektrum einen

Halbkreis. Dieser verschiebt sich jedoch im Gegensatz zur Zelle A mit zunehmender Laufzeit um $\sim 28 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zu größeren ohmschen Zellwiderständen. Die Zelle, die mit dem Stromdichteprofil **C** betrieben wurde, weist genau wie die Zelle B eine Verschiebung der Impedanzspektren zu größeren ohmschen Zellwiderständen auf ($\sim 24 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$). Der Halbkreis im Spektrum der Zelle C schneidet im Gegensatz zu denen der anderen Zellen im niederfrequenten Teil nicht die Realachse. Der niederfrequente Ast ist bereits zu Beginn des Langzeitversuchs vorhanden und ist daher nicht während des Betriebs der Zelle entstanden. Bei **Zelle D** besteht das Spektrum ebenfalls aus einem Halbkreis, der bis 451 h zunächst um $\sim 5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zu kleineren Zellwiderständen und anschließend bis 1009 h wieder um $\sim 3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zu größeren Zellwiderständen verschiebt. Zwischen Start und Ende des Langzeitversuchs nimmt der ohmsche Zellwiderstand in Summe nur geringfügig um $\sim 2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ab. Weitere Daten können aus den Impedanzuntersuchungen durch Anpassen eines Ersatzschaltbildes an die Daten gewonnen werden.

Die Impedanzspektroskopie zeigt, dass sowohl eine Abnahme als auch ein Anstieg des ohmschen Zellwiderstands auftritt. Beim Betrieb mit Profil D ist ersichtlich, dass beide Veränderungen sogar an der gleichen Zelle zu unterschiedlichen Zeiten auftreten. Eine Veränderung des ohmschen Zellwiderstands kann gemäß Gleichung 2.5 durch Veränderungen in der Membran, in den Elektroden-schichten, in den Stromkollektoren und durch Veränderungen aller Kontaktwiderstände verursacht sein. Eine Aufteilung des ohmschen Zellwiderstandes in seine Einzelbeiträge ist jedoch allein durch die EIS nicht möglich. Mögliche Degradationsphänomene für die Einzelkomponenten sind jedoch aus der Literaturrecherche in Abschnitt 2.5 bekannt. Bezüglich der Membran wird eine Dickenänderung durch mechanische oder chemische Degradation diskutiert, durch die sich der ohmsche Widerstand ändert. Zusätzlich wird vermutet, dass titanbasierte Sinterkörper durch Korrosion eine Widerstandszunahme verursachen. Bezüglich der Zellalterung wird zusätzlich eine Kontamination der CCM mit Fremdionen als Ursache diskutiert. In dieser Arbeit ist aus den Einzelpotentialmessungen in Abbildung 6.2 bereits bekannt, dass die Potentiale der anodischen Bipolarplatten bei den Profilen mit der höchsten Alterung (B und C) ansteigen. Es könnte sich hierbei somit um eine Erhöhung der anodischen Widerstände handeln, beispielsweise aufgrund einer Korrosion des Sinterkörpers. Um die im Grundlagenteil identifizierten Alterungsursachen zu überprüfen werden vier Thesen formuliert, die im Laufe des Kapitels überprüft werden:

- I) Der Widerstand des Sinterkörpers steigt im Zeitverlauf an und trägt zur Zellalterung bei.
- II) Der Membranwiderstand verändert sich durch die Änderung der Membrandicke.
- III) Die Katalysatoraktivität sinkt aufgrund eines Anstiegs des Durchtrittswiderstandes

- IV) Die Katalysatoraktivität sinkt aufgrund eines Abfalls der Austauschstromdichte, beispielsweise durch eine Kontamination der Elektroden

Um die Thesen überprüfen zu können, müssen weitere Auswertungen gemacht werden. Daher werden zunächst die Impedanzdaten angefitet. Zu diesem Zweck werden in der Literatur Ersatzschaltbilder mit einem oder mit zwei Halbkreisen verwendet (Abschnitt 3.3). Die Messdaten konnten durch Verwendung eines ESBs mit einzelem Halbkreis reproduzierbarer angefitet werden. Daher besteht das hier verwendete Ersatzschaltbild aus dem ohmschen Zellwiderstand R_Ω , der Kabelinduktivität L , dem Durchtrittswiderstand R_{CT} und der Kapazität CPE_{CT} in der Verschaltung: $R_\Omega L(R_{CT}CPE_{CT})$. Von den Fitergebnissen sollen der ohmsche und der Durchtrittswiderstand diskutiert werden. Die ohmschen Widerstände sind dafür in Tabelle 6.2 aufgelistet und die Durchtrittswiderstände in Abbildung 6.9 dargestellt.

Der ohmsche Widerstand R_Ω ist in Tabelle 6.2 für die jeweilige Stromdichte dargestellt, bei der die Zellen im Langzeittest betrieben wurden. Dabei sind die Widerstände zu Beginn und nach Ende des Tests bei 1009 h angegeben. In der letzten Spalte sind die Widerstandszunahmen für die jeweils angegebene Stromdichte gemäß Gleichung 4.1 in eine Spannung umgerechnet. Diese Spannung ΔU_{iR_Ω} stellt den Anteil der Alterung dar, der auf einen erhöhten ohmschen Widerstand zurückgeführt werden kann.

Tabelle 6.2: Verhalten des ohmschen Widerstands der Zellen A-D im Zeitverlauf.

| Profil | R_Ω (0 h) in $m\Omega\ cm^2$ | R_Ω (1009 h) in $m\Omega\ cm^2$ | $\Delta U_{iR_\Omega} = j\ \Delta R_\Omega$ in mV |
|--------|--|---|--|
| A | 163,2 ($\pm 1,5$) | 144,0 ($\pm 3,1$) | -19,1 ($\pm 3,7$) für 1 A cm^{-2} |
| B | 129,1 ($\pm 2,7$) | 157,3 ($\pm 1,0$) | +56,3 ($\pm 5,8$) für 2 A cm^{-2} |
| C | 153,6 ($\pm 2,9$) | 172,9 ($\pm 2,6$) | +38,7 ($\pm 7,9$) für 2 A cm^{-2} |
| D | 157,5 ($\pm 1,8$) | 153,6 ($\pm 1,8$) | -7,9 ($\pm 5,1$) für 2 A cm^{-2} |

Wie erwartet, stimmen die Veränderungen der ohmschen Widerstände mit den Verschiebungen der Halbkreise, die für Abbildung 6.3 beschrieben wurden, überein. Der ohmsche Widerstand von Zelle A sinkt im Zeitverlauf um 19,1 $m\Omega\ cm^2$, was bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} einer Verkleinerung des ohmschen Spannungsbeitrags von 19,1 mV entspricht. Die Spannungsbeiträge der ohmschen Widerstände der Zellen B und C nehmen bei 2 A cm^{-2} um 56,3 mV und 38,7 mV zu, was 29 % und 59 % der Spannungs Zunahme im Langzeittest entsprechen. Die Zelle E, die ebenfalls bei 2 A cm^{-2} betrieben wurde, weist eine Verkleinerung der ohmschen Spannungsbeiträge in Höhe von 7,9 mV auf. Aus diesen Daten ist erkennbar, dass die Betriebsbedingungen einen großen Einfluss auf die Veränderung des ohmschen Zellwiderstands zeigen. Durch den ohmschen Zellwiderstand kann jedoch noch nicht die gesamte Alterung erklärt werden. Außerdem weisen die Zellen A und E abnehmende ohmsche Widerstände auf, aber konstante, beziehungsweise um 16 mV steigende Zellspannung. Der ohmsche Zellwiderstand soll daher nähergehend untersucht werden. Er setzt sich aus den

ohmschen Widerständen aller Zellkomponenten zusammen. Um die Ursachen für den veränderten Widerstand zu finden, werden die ersten beiden Thesen überprüft, die eine Veränderung von ohmschen Widerständen postulieren.

6.2.1 Veränderung des ohmschen Widerstands

Es wird vermutet, dass einerseits die CCM und andererseits der Sinterkörper für veränderte Widerstände verantwortlich sind. Hierfür sollen die beiden Thesen I und II überprüft werden: I) Der Widerstand der Sinterkörper steigt an und II) Der Membranwiderstand verändert sich, weil sich die Membrandicke ändert.

These I) Veränderung der Kontaktwiderstände der Sinterkörper

Zur Bestätigung der ersten These wurde der elektrische Kontaktwiderstand der Sinterkörper (anodische Stromkollektoren) gemessen. Hierfür wurden diese vor und nach dem Langzeittest trocken zwischen zwei Lagen aus Kohlenstoffvlies eingespannt und der Spannungsabfall bei einer Stromdichte von $0,06 \text{ A cm}^{-2}$ bestimmt (s. Abschnitt 4.3.3). Die Kontaktwiderstände sind in Abbildung 6.4 gezeigt.

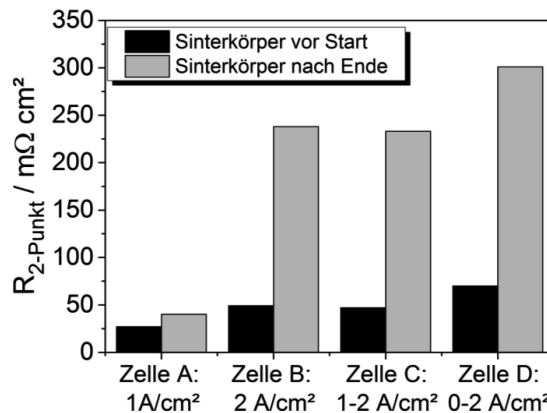


Abbildung 6.4: Kontaktwiderstände der Sinterkörper vor und nach dem Langzeittest.

Es ist erkennbar, dass die Kontaktwiderstände aller Stromkollektoren zunehmen (von schwarz nach grau), wobei derjenige von Zelle A mit $13 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ am wenigsten ansteigt. Zelle A wurde bei niedrigerer Stromdichte und dementsprechend kleinerer Zellspannung betrieben als die übrigen Zellen ($\sim 1,70 \text{ V}$ vs. $> 1,87 \text{ V}$). Hierdurch ist die Menge an Sauerstoff geringer. Gleichzeitig ist die Triebkraft für Korrosionsprozesse des Titans durch die niedrigeren Potentiale kleiner, sodass sich elektrisch isolierende Titanoxidschichten langsamer oder gar nicht ausbilden. Die ermittelten Widerstände können qualitativ gedeutet werden als ein Indiz für die Veränderung der Sinterkörper. Die quantitative Deutung ist jedoch nicht möglich, da sich die Parameter Stromdichte, Temperatur, Anpressdruck und die Kontaktmaterialien bei dieser ex situ Messung methodenbedingt von denjenigen im Langzeittest unterscheiden. Dieser Unterschied äußert sich derart, dass die ermittelten Werte teilweise über dem ohmschen

Zellwiderstand liegen. Dieser beträgt beispielsweise für Zelle B zu Testende $157 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Die Erhöhung der Kontaktwiderstände aufgrund von Passivierung der Stromkollektoren wurde bereits von anderen Wissenschaftlern postuliert [79 bis 81]. Die erste These kann somit bestätigt werden. Der ohmsche Widerstand der anodischen Stromkollektoren steigt während des Langzeittests an. Dieser Anstieg ist stärker ausgeprägt bei den Zellen, die eine messbarer Zellspannungserhöhung im Langzeittest aufweisen (Profile B – D) und nur schwach ausgeprägt beim Betrieb mit 1 A cm^{-2} (Profil A). Daher kann davon ausgegangen werden, dass ein Titansinterkörper für einen Betrieb bei 1 A cm^{-2} und $1,70 \text{ V}$ eine langzeitstabile Zellspannung ermöglicht. Bei einem Betrieb mit 2 A cm^{-2} und $1,804 \text{ V}$ stellt er jedoch eine alternde Komponente dar.

These II) Änderung der Membrandicke

Zur Bestätigung der zweiten These müssen die CCMs begutachtet werden. Bereits während des Betriebs der CCMs wurde dabei eine Vergrößerung der Membranfläche beobachtet. Beim Zusammenbau entsprach die Größe der Membran dabei exakt dem Querschnitt der Messzelle. Ab einer Betriebszeit von etwa 100 bis 200 h ragte der Membranrand jedoch aus der Zelle heraus. Da Nafion in der Laboratmosphäre eine bräunliche Färbung entwickelt, ist das Ausmaß der lateralen Ausdehnung nach Ausbau der CCM durch die bräunliche Färbung in Abbildung 6.5 erkennbar. Gezeigt ist die CCM der Zelle D nach dem Ausbau nach 1100 h.



Abbildung 6.5: Laterale Ausdehnung der Membran aus Zelle D nach 1100 h.

Das Überstehen der Membran um 1 bis 3 mm zeigt an, dass eine Materialverschiebung innerhalb der Zellfläche stattgefunden hat. Durch Öffnen der Zelle werden beim Ausbau die Druckspannungen von der CCM genommen. Unmittelbar nach dem Öffnen der Zelle wies die CCM weiterhin die vergrößerten Abmessungen auf. Aus der Vergrößerung der Membranfläche folgt, dass die Druckspannungen innerhalb der Zelle für eine bleibende Formänderung ausreichend hoch waren. Als Mechanismus für die Formänderung kommt dabei das Membrankriechen aus Abschnitt 2.5.4 in Frage. Kriechen ist ein zeitabhängiger Verformungsmechanismus, der unter Druckspannungen ablaufen kann, die für eine sofortige Verformung zu gering sind. Damit kann erklärt werden, dass die

Verformung nicht unmittelbar nach Verspannung und Temperieren der Zelle auf 80 °C abläuft.

Neben der Vergrößerung der Membranfläche innerhalb von etwa 200 h wurden auch im CCM-Querschnitt Unterschiede beobachtet. Dafür wurden die CCMs der Zellen A bis D nach dem Betrieb in Epoxidharz eingebettet und als Querschliff nach einem Polierschritt im Lichtmikroskop charakterisiert. An den Aufnahmen werden zwei Effekte beobachtet. Zum einen eine Zunahme der Elektrodenrauigkeit und zum anderen eine Veränderung der Membrandicke. In Abbildung 6.6 sind zwei Querschnittsaufnahmen von Zelle D gezeigt, die repräsentativ für die vier untersuchten CCMs sind. Die mit Katalysator beschichtete Fläche der CCMs war dabei gemäß Abschnitt 4.2.1 größer als die durch die Stromkollektoren kontaktierte Fläche. Zum einen wurde daher eine Aufnahme vom aktiven Bereich aufgenommen, der sich während des Betriebs zwischen den Stromkollektoren befand. Zum anderen wurde der die CCM im Dichtungsbereich untersucht. Aktivbereich und Dichtungsbereich sind in Abbildung 6.6 a und b) gezeigt.

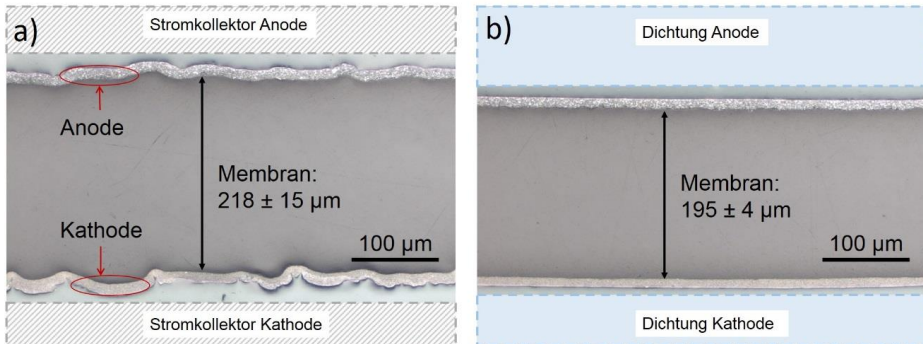


Abbildung 6.6: Querschnittsaufnahme der CCM von Zelle D nach Ablauf der Langzeituntersuchung. a) Aktiver Bereich, b) Randbereich.

Beim Vergleich der beiden Aufnahmen fallen zwei Unterschiede auf: i) Die Membrandicke ist im Aktivbereich dicker und weist stärkere Schwankungen auf als im Dichtungsbereich und ii) die Elektrodenoberfläche ist im Aktivbereich stärker gewellt als im Dichtungsbereich. Die beiden Bereiche unterscheiden sich in ihren Bedingungen voneinander. Im Dichtungsbereich ist die CCM fest zwischen dem Dichtungsmaterial (PTFE) mit glatter Oberfläche eingeklemmt. Zudem wird im Dichtungsbereich kein Wasser aktiv zugeführt. Im Aktivbereich hingegen ist die CCM zwischen dem starren Stromkollektor auf der Anodenseite und dem kompressiblen Stromkollektor (Toray Papier) auf der Kathodenseite eingespannt. Der Aktivbereich ist während des Betriebs komplett mit Wasser geflutet. Für diesen Versuch wurde die CCM trocken in die Zelle eingebaut und diese anschließend verspannt. Beim nachfolgenden Betrieb der Zelle quillt die Membran demzufolge im Aktivbereich durch den Kontakt mit Wasser um 9 bis 19 % [23], was die Druckspannungen in der Zelle zusätzlich erhöht. Durch die Druckspannungen wird die CCM in die poröse Oberfläche der Stromkollektoren gedrückt,

wodurch sich deren Welligkeit auf die Elektrodenschichten überträgt. Im Dichtungsbereich behält die CCM aufgrund der Dichtung ihre glatte Oberfläche und ändert dort nur ihre Dicke. Die Zeitskala, auf der diese Verformung abläuft, kann durch die beobachtete laterale Vergrößerung der CCM während des Betriebs nur grob auf etwa 200 h abgeschätzt werden. Da die Verformungen zeitabhängig und bleibend sind, kann die Verformung durch einen Kriechprozess verursacht sein [105]. Durch das Eindringen der Elektrodenoberfläche in die Poren der Stromkollektoren wird die Kontaktfläche vergrößert, was zu einer zeitabhängigen Reduktion des Kontaktwiderstands führen kann.

An den beiden Formänderungen „laterale Ausdehnung der Membran“ und „unterschiedliche Membrandicken im Aktiv- und im Dichtungsbereich“ ist somit die zeitabhängige und bleibende Formänderung der CCMs erkennbar. Daraus wurde eine Verbesserung des ohmschen Widerstandes im Zeitverlauf abgeleitet. Da in These I) hingegen ein Anstieg des ohmschen Widerstands der Sinterkörper verifiziert wurde, gibt es nun zwei gegenläufige Phänomene. Um die Verbesserung der CCM und die Verschlechterung des Sinterkörpers besser voneinander trennen zu können, wurde ein beschichteter Sinterkörper eingesetzt, um eine chargengleiche CCM mit dem Stromdichteprofil B zu betreiben. Die Beschichtung des Sinterkörpers mit Platin erfolgte dabei gemäß Abschnitt 4.2.3 und soll die Widerstandszunahme des Sinterkörpers reduzieren. Die Elektrolysezelle wurde mit dem Potentiostaten über eine Dauer von 380 h mit dem Profil B betrieben. Während des Langzeittests wurden regelmäßig Impedanzmessungen durchgeführt. Abbildung 6.7 zeigt den Verlauf der Zellspannung im Zeitraum bis 380 h und zusätzlich die Impedanzspektren zwischen 0 und 332 h.

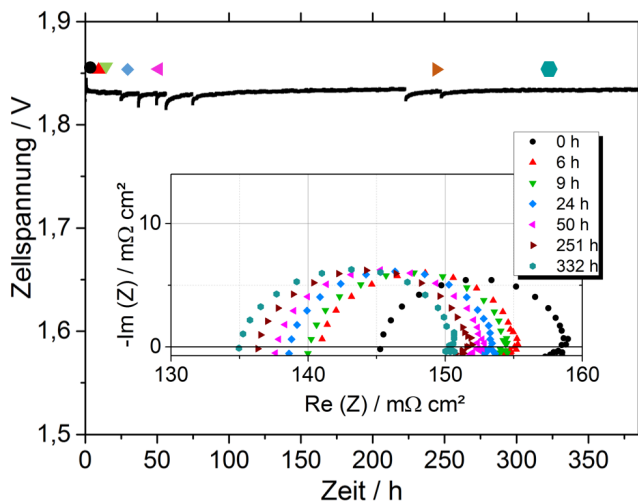


Abbildung 6.7: Langzeittest einer CCM desselben Typs wie Abbildung 6.1, betrieben mit dem Stromprofil B. mit konstanten 2 A cm^{-2} . Es wurde ein beschichteter Sinterkörper des Typs T10 verwendet. Einschub: Impedanzspektren bei 2 A cm^{-2} , galvanostatisch aufgezeichnet.

Aus der Abbildung können zwei Erkenntnisse gewonnen werden. Das erste Erkenntnis ist, dass die Zellspannung bei 2 A cm^{-2} mit beschichtetem Sinterkörper eine hohe Zeitstabilität aufweist. Die Zellspannung fällt zunächst bis etwa 50 h auf 1,829 V ab und steigt anschließend bis 380 h um 4 mV an. Im selben Zeitintervall zeigt eine identische CCM mit unbeschichtetem Sinterkörper (Zelle B in Abbildung 6.1) einen Anstieg der Zellspannung von 54 mV. Durch die Beschichtung des Sinterkörpers mit Platin lässt sich somit die Zellalterung erheblich reduzieren. Dies ist eine weitere Bestätigung der These I), dass der Anstieg des Kontaktwiderstands von Sinterkörpern zur Zellalterung beiträgt. Das zweite Erkenntnis ist, dass der ohmsche Zellwiderstand innerhalb der ersten 332 Betriebsstunden um insgesamt $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ abfällt, was bei 2 A cm^{-2} einem Spannungsbeitrag von 20 mV entspricht. Im Gegensatz dazu steigt der ohmsche Zellwiderstand bei Verwendung eines unbeschichteten (Zelle B in Abbildung 6.3) im selben Zeitintervall um $28,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ an. Der Widerstand von Zelle A, die bei lediglich 1 A cm^{-2} betrieben wurde, fällt im gleichen Zeitintervall jedoch um $19 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Die Unterschiede können von der unterschiedlichen Betriebsweise stammen, da die Quellung bei höheren Stromdichten stärker ist.

Da die Bestimmung des Kontaktwiderstands in Abbildung 6.4 nur eine qualitative Aussage ermöglichen, wurden für diesen Test stattdessen Leermessungen durchgeführt. Dabei wurde die Zelle vor und nach des Langzeittests mit Stromkollektoren und Dichtungsmaterial, jedoch ohne die CCM aufgebaut und somit der Spannungsabfall bei den Stromdichten 1 bis 3 A cm^{-2} bei 80°C ermittelt. Diese entsprechen damit dem Anteil der gesamten Messzelle an der Zellspannung bei der jeweiligen Stromdichte und sind in Abbildung 6.8 a) dargestellt. In b) ist ein Querschnitt der verwendeten CCM nach dem Langzeittest gezeigt. Die Aufnahme wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen, am Übergang vom Aktivbereich zum Dichtungsbereich.

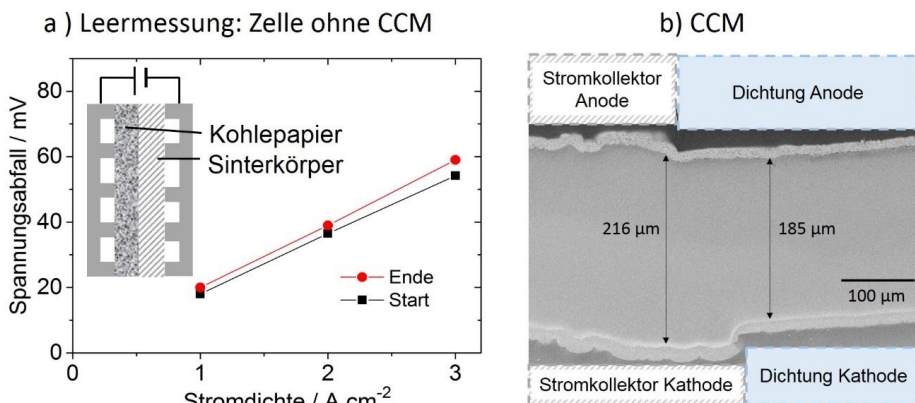


Abbildung 6.8: a) Leermessung der Elektrolysezelle vor und nach dem Langzeittest einer CCM. Die Zelle wurde mit beschichtetem Sinterkörper aufgebaut. b) REM-Aufnahme des CCM-Querschnitts aus diesem Langzeittest.

Aus Abbildung 6.8 a) ist erkennbar, dass an der Messzelle inklusive der Stromkollektoren vor und nach dem Langzeittest über 380 h im Rahmen der Messfehler dieselbe Spannung abfällt. Sie hat sich demnach nicht verändert. Die in der Impedanz ermittelte Abnahme des ohmschen Zellwiderstands muss deshalb mit der CCM zusammenhängen. Aus Abbildung 6.8 b) ist erkennbar, dass sich auch diese CCM im Aktivbereich den Stromkollektoren angepasst hat und im Dichtungsbereich eine glatte Oberfläche aufweist. Die These II) kann somit ebenfalls bestätigt werden. Die CCM verändert aufgrund der mechanischen Spannung innerhalb der Zelle ihre Form und passt sich den Stromkollektoren an. Dies führt zu einer Reduktion des ohmschen Zellwiderstands.

Bezüglich des ohmschen Widerstands im Langzeittests der vier Stromprofile wurde durch die Bestätigung der Thesen I und II folgendes herausgefunden:

1. Der ohmsche Widerstand aller Sinterkörper ist angestiegen. Der Anstieg kann qualitativ betrachtet werden. Er ist stark ausgeprägt bei Zellen, die eine Alterung zeigen (B – D) und gering ausgeprägt bei Zelle A.
2. Die CCMs sorgen im Zusammenspiel mit den Stromkollektoren für eine Abnahme des Widerstands. Diese bewirkt bei einer Referenzzelle innerhalb der ersten 380 h etwa 20 mV Zellspannungsverbesserung. Der verbesserte Widerstand kann durch die geometrische Verformung der CCM über Kriechprozesse erklärt werden.
3. Beide Effekte können zeitlich überlagert sein. Sie werden durch einen neuen Messschritt, der Leermessung, voneinander trennbar.

Da der ohmsche Widerstand nur maximal 58 % der Zellspannungserhöhung im Langzeittest erklären kann (Zelle C), müssen weitere Auswertungen zur Aufklärung der Alterungsursachen angestellt werden. Die Einzelpotentialmessungen in Abbildung 6.2 haben einen Anstieg des Anodenpotentials ergeben. Um zu überprüfen, ob der Durchtrittswiderstand der anodischen Sauerstoffentwicklung angestiegen ist, werden nun die Durchtrittswiderstände aus den Impedanzspektren analysiert.

6.2.2 Veränderung des Durchtrittswiderstands

These III) Reduzierte Katalysatoraktivität durch veränderte Durchtrittswiderstände

Der Durchtrittswiderstand R_{CT} einer Elektrodenreaktion entspricht der Steigung der iR -korrigierten Strom-Spannungs-Kennlinie dieser Durchtrittsreaktion. In der dritten These wird postuliert, dass sich R_{CT} ändert und dadurch Zellalterung auftritt. Zur Überprüfung der These werden die Durchtrittswiderstände R_{CT} analysiert, die durch einen Fit an die Impedanzspektren ermittelt wurden. Sie sind in Abbildung 6.9 für alle vier Zellen für jeweils fünf Stromdichten entlang der Polarisationskurve dargestellt. Diese sind 0,06 (schwarz) – 0,1 (rot) – 1,0 (grün) – 1,5 (blau) und 2,0 A cm⁻² (cyan).

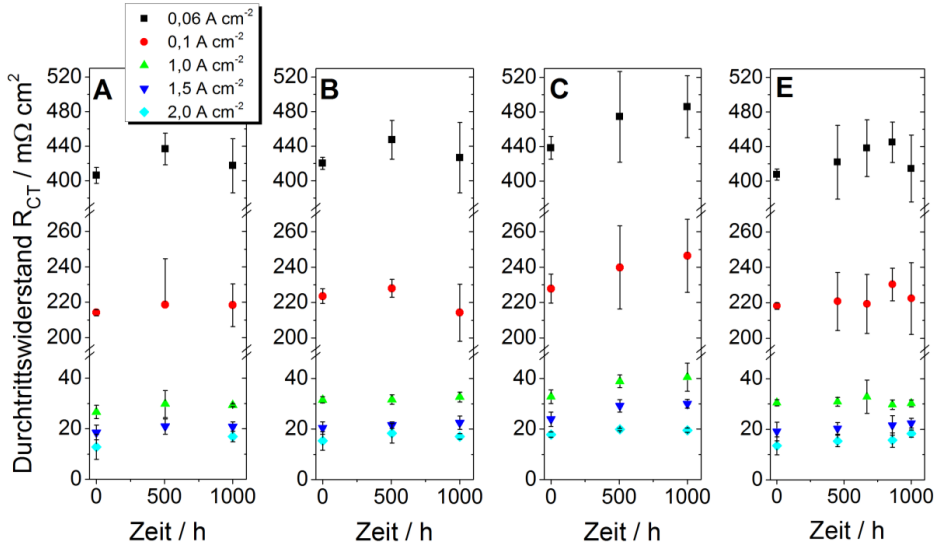


Abbildung 6.9: Durchtrittswiderstände R_{CT} der vier Zellen A bis D. Für jede Zelle sind die R_{CT} im Zeitverlauf bei insgesamt fünf verschiedenen Stromdichten gezeigt: 0,06 – 0,1 – 1,0 – 1,5 – 2,0 $A cm^{-2}$.

Wie erwartet, nehmen die Durchtrittswiderstände für alle Zellen mit zunehmender Stromdichte ab. Für Zelle A nimmt R_{CT} beispielsweise bei von 405 $m\Omega cm^2$ bei 0,06 $A cm^{-2}$ auf 12 $m\Omega cm^2$ bei 2 $A cm^{-2}$ ab. Diese Abnahme korreliert mit der kleiner werdenden Steigung der Polarisationskurve bei höheren Stromdichten. Für eine gegebene Stromdichte hingegen bleiben die Durchtrittswiderstände im Rahmen der Fitgenauigkeit bei zunehmenden Betriebsstunden konstant. Für die Zellalterung bedeutet dieses Ergebnisse, dass die Durchtrittswiderstände der anodischen Sauerstoffentwicklung im Zeitverlauf keine Veränderung zeigen. Die dritte These kann somit nicht bestätigt werden. Die Durchtrittswiderstände bleiben im Zeitverlauf im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

Mit der Diskussion der Durchtrittswiderstände sind nun alle Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für die Alterungsforschung ausgenutzt. Es kann jedoch noch nicht die gesamte Zellalterung erklärt werden. Hierfür soll nachfolgend die Untersuchung der Polarisationskurven eingesetzt werden.

6.2.3 Analyse der Polarisationskurven

Am Beispiel der Zelle B kann über die Impedanzuntersuchung ein Anstieg der Zellspannung von 56 mV aufgrund des ansteigenden ohmschen Widerstands erklärt werden. Zur beobachteten Gesamtzunahme der Zellspannung von 196 mV zwischen 0 und 1009 h besteht jedoch eine bislang noch nicht erklärbare Differenz. Um zu verstehen, warum durch die Impedanzuntersuchung nur ein Teil des

Zellspannungsanstiegs erklärt werden kann, ist in Abbildung 6.10 erneut der Spannungsverlauf der Zelle B in Schwarz gezeigt. Zusätzlich sind in Rot die Spannungen U_{j_2} eingetragen, die aus der Polarisationskurve bei 2 A cm^{-2} abgelesen wurden. Außerdem sind in Blau die Zellspannungen bei 2 A cm^{-2} eingetragen, die am Potentiostaten während der Impedanzmessung aufgezeichnet wurden.

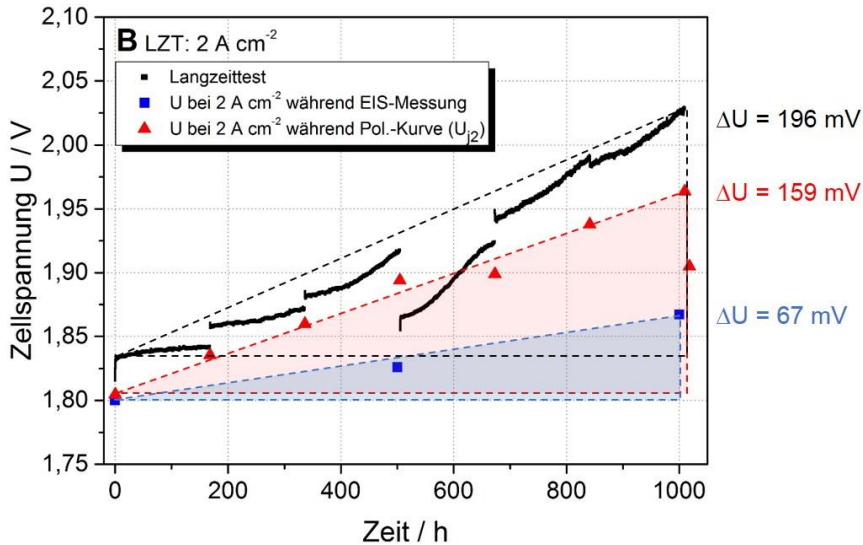


Abbildung 6.10: Verlauf der Zellspannung von Zelle B. Schwarz: Spannungsverlauf während des Langzeittests bei 2 A cm^{-2} . Rot: Spannung U_{j_2} abgelesen bei 2 A cm^{-2} aus der Polarisationskurve. Blau: Spannung U_{j_2} bei 2 A cm^{-2} aufgezeichnet während der Impedanzmessung.

Der Vergleich der unterschiedlich ermittelten Zellspannungen in Abbildung 6.10 zeigt, dass die Zunahme der Zellspannung von 196 mV während des Langzeittests etwas höher ist als in den Polarisationskurven mit 159 mV. Beide Zellspannungen steigen jedoch deutlich stärker an als die Zellspannung während der Impedanzmessungen mit 67 mV. Dieser Unterschied ist durch den reversiblen Anteil des Zellspannungsanstiegs erklärbar. Für die Durchführung der Impedanzmessung musste der Zellstrom ausgeschaltet werden, um die Zelle auf den Betrieb mit dem Potentiostaten umbauen zu können. Durch das Ausschalten des Zellstroms wird der reversible Anteil der erhöhten Zellspannung zurückgesetzt, denn bei der anschließenden Impedanzmessung zeigt die Zelle im Vergleich zur Ursprungsmessung eine nur um 67 mV erhöhte Zellspannung im Vergleich zum Startwert bei 0 h. Der reversible Anteil des Zellspannungsanstiegs, der vor dem Start der Impedanzmessung bereits abgebaut ist, kann daher über die Impedanz nicht erklärt werden. Auf den reversiblen Anteil wird in der Diskussion in Abschnitt 8.1 näher eingegangen. Die reversible Alterung ist bei der Impedanzmessung bei 504 h besonders gut erkennbar. Die Zellspannung im Langzeittest steigt bis zur folgenden Polarisationskurve kontinuierlich an und weist bei 672 h eine nur um 7 mV

höhere Spannung auf als vor der Abschaltung bei 503 h. Aus der Sicht der Impedanzmessung verschlechtert sich die Zelle somit nur um 67 mV, von denen 56 mV durch einen Anstieg des ohmschen Widerstands erklärt werden können. Die Beobachtung, dass durch eine Abschaltung des Zellstroms Alterungseffekte zurückgesetzt werden und sich somit zwischen Langzeittest und Impedanzmessung unterschiedliche Alterungsraten ergeben, ist für Elektrolysezellen bisher nur von Badwal et al. [78] beschrieben, aber nicht erklärt worden. Um im hier vorliegenden Fall weitere Informationen über die Ursachen des Zellspannungsanstiegs zu erhalten, werden die aufgezeichneten Polarisationskurven im Zeitverlauf näher ausgewertet.

Die während des Langzeittests aufgezeichneten Polarisationskurven erlauben eine weitergehende Analyse der Ursachen des jeweiligen Zellspannungsanstiegs. Für die vier Zellen sind die Polarisationskurven in Abbildung 6.11 gezeigt.

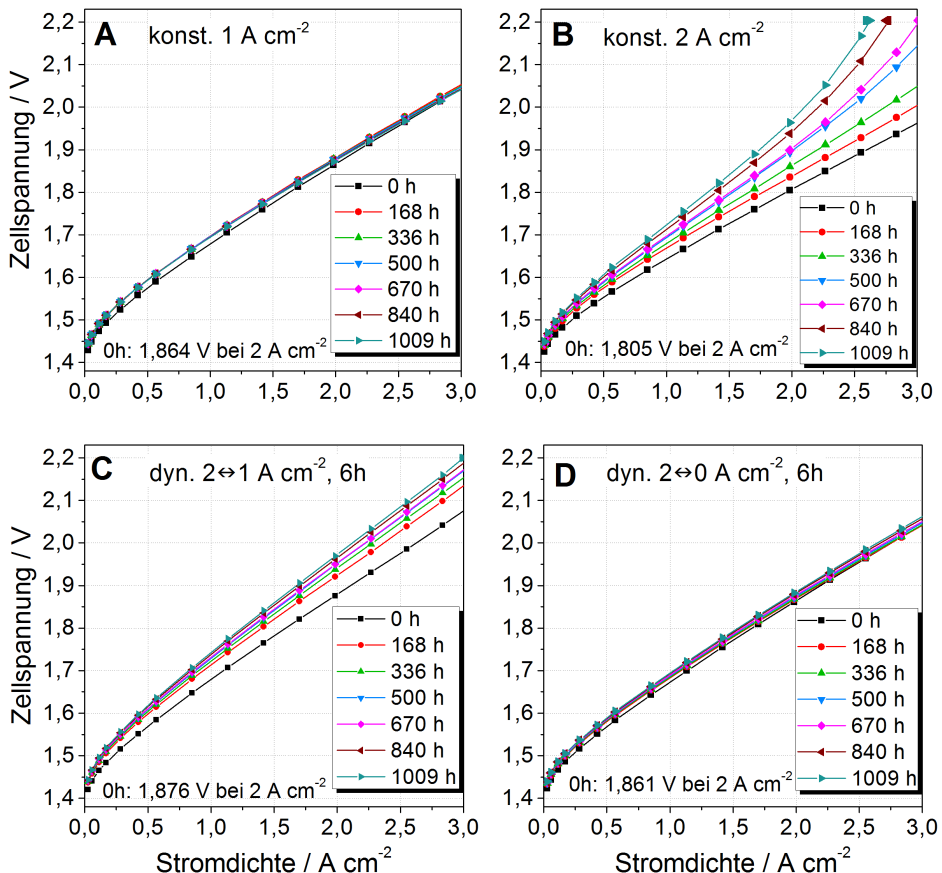


Abbildung 6.11: Polarisationskurven der Zellen A bis D im Zeitverlauf.

Alle Zellen weisen zu Beginn der Messung bei 0 h eine ähnliche Polarisationskurve auf. Die Zellen A, C und D weisen bei 2 A cm^{-2} vergleichbare Zellspannungen zwischen 1,861 und 1,876 V auf. Die Zelle B hat zu Beginn eine niedrigere Zellspannung von 1,805 V,

was eine Auswirkung des ebenfalls geringen ohmschen Widerstands dieser Zelle ist. Dieser liegt um etwa $24 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ unter denen der anderen Zellen, was einem um 48 mV verringerten ohmschen Spannungsabfall entspricht. Im Verlauf des Langzeittests verändern sich die Polarisationskurven deutlich voneinander. Drei Phänomene werden hierbei beobachtet: i) Eine Änderung der Steigung der Polarisationskurve, ii) eine parallele Verschiebung der Kurven hin zu höheren Zellspannungen, und iii) ein Abknicken der Polarisationskurve bei hohen Stromdichten.

Zu i): Die Steigung der Polarisationskurve nimmt bei den Zellen A und D ab, während sie bei B und C mit der Zeit zunimmt. Die verringerte Steigung bei A und D korreliert mit deren im Zeitverlauf kleiner werdenden ohmschen Zellwiderständen. Bei den Zellen B und C wurde ein Anstieg der ohmschen Zellwiderstände beobachtet, der die Zunahme der Steigung jedoch nicht vollständig erklärt. Es gibt somit zusätzliche Widerstände in der Zelle, die durch die Impedanzmessungen nicht ermittelt werden. Dies passt zu der Erkenntnis, dass die Impedanzanlage aufgrund der reversiblen Zellaalterung nicht die gesamte Zellspannungserhöhung detektieren kann.

Zu ii): Die parallele Verschiebung tritt bei allen Zellen auf und ist besonders deutlich zwischen 0 und 168 h ausgeprägt. Aufgrund des zusätzlichen Anstiegs der Polarisationskurve durch den ohmschen Widerstand, kann die reine Verschiebung nur bei niedrigen Stromdichten beobachtet werden, wo der ohmsche Spannungsabfall gering ist. Es ist bekannt, dass eine parallele Verschiebung der Polarisationskurve hin zu höheren Zellspannungen durch eine Reduktion der Austauschstromdichte bewirkt wird [20]. Die Größe der Verschiebung ist dabei unabhängig von der Stromdichte. Sie wird deshalb bei der niedrigsten Stromdichte der Polarisationskurve, $0,03 \text{ A cm}^{-2}$, abgelesen und als $U_{j0,03}$ bezeichnet. Bei dieser Stromdichte wirkt sich die maximal ermittelte Änderung des ohmschen Widerstands von etwa $30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ um weniger als 1 mV aus. Der Anstieg von $U_{j0,03}$ beträgt im Verlauf von 0 h bis 1009 h zwischen 15 mV und 24 mV (Zellen D und B). $U_{j0,03}$ und U_{j2} sind für die vier Zellen in Tabelle 6.3 angegeben.

Tabelle 6.3: $U_{j0,03}$ und U_{j2} beziehungsweise U_{j1} (für Zelle A) ermittelt aus den Polarisationskurven zu unterschiedlichen Betriebszeiten für die Zellen A bis D.

| Größe | Zeit in h | Zelle A -U in V | Zelle B -U in V | Zelle C U in V | Zelle D U in V |
|--------------------|--------------|--------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| $U_{j0,03}$ | 0 | 1,429 | 1,425 | 1,421 | 1,424 |
| $U_{j0,03}$ | 168 | 1,443 | 1,437 | 1,437 | 1,433 |
| $U_{j0,03}$ | 1009 | 1,445 | 1,449 | 1,443 | 1,439 |
| $\Delta U_{j0,03}$ | 0→1009 | +0,016 | +0,024 | +0,022 | +0,015 |
| U_{j2} | 0 | U_{j1} : 1,678 | 1,805 | 1,876 | 1,861 |
| U_{j2} | 168 | U_{j1} : 1,697 | 1,835 | 1,920 | 1,866 |
| U_{j2} | 1009 | U_{j1} : 1,694 | 1,964 | 1,969 | 1,882 |
| ΔU_{j2} | 0→1009 | ΔU_{j1} : +0,016 | +0,159 | +0,093 | +0,021 |

Zu iii): Bei der Zelle B tritt zusätzlich zu den beiden besprochenen Phänomenen noch das Abknicken der Polarisationskurve bei hohen Stromdichten auf, was bei der PEM Brennstoffzelle als Massentransportlimitierung erklärt wird. Diese entsteht im Verlauf des Langzeittests und stellt daher ein Alterungsphänomen dar. Eine Massentransporthemmung führt jedoch im Impedanzspektrum zu einem zusätzlichen Halbkreis bei niedrigen Frequenzen [131]. Ein solcher Halbkreis wird jedoch in Abbildung 6.3 nicht beobachtet. Wenn es sich bei dem Effekt um eine Massentransporthemmung handelt, so könnte diese ein reversibler Effekt sein, der vor dem Start der Impedanzmessung abklingt.

Unter Verwendung einer Modell-Polarisationskurve werden die beiden Phänomene „(i) Steigung der Polarisationskurve“ und „(ii) Parallelverschiebung“ den beiden Zelleigenschaften „Zellwiderstand“ und „Austauschstromdichte“ zugeordnet. Hierbei kann daher die **These IV)** überprüft werden, die eine **reduzierte Austauschstromdichte postuliert**. Bei der Fitprozedur wird die Polarisationskurve durch Gleichung 6.1 angenähert, wobei die darin enthaltene Aktivierungsüberspannung η_{Akt} in Gleichung 6.2 angegeben ist. Für die Diskussion der Ergebnisse soll hier kurz auf die Ermittlung der beiden Parameter j_0 und R_{total} eingegangen werden.

$$U_{Zelle} = U_{Nernst} + \eta_{Akt} + jR_{total} \quad 6.1$$

$$\eta_{Akt} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{j}{j_0} \quad 6.2$$

η_{Akt} ist dabei abhängig von der Austauschstromdichte j_0 . Die Austauschstromdichte wird durch die Anpassung von Gleichung 6.1 an die experimentellen Daten im Bereich kleiner Stromdichten bei $j < 0,3 \text{ A cm}^{-2}$ erhalten. Die Austauschstromdichten stellen einen kombinierten Wert für die Katalysatoren beider Elektroden dar. Die bei der Bestimmung der Austauschstromdichte zu Grunde liegende Elektrodenoberfläche entspricht der geometrische Zellfläche. Für den Fall, dass nicht die gesamte vorhandene Katalysatoroberfläche an den elektrochemischen Reaktionen teilnimmt, entspricht die Austauschstromdichte daher nur dem Anteil der tatsächlich teilnehmenden Oberfläche. Der Wert für den gesamten Zellwiderstand R_{total} wird im Stromdichtebereich von 0 bis 2 A cm^{-2} angefitet. Höhere Stromdichten werden für die Anpassung nicht verwendet, da zumindest bei der Zelle B Massentransportphänomene auftreten, die durch Gleichung 6.1 nicht berücksichtigt werden.

Die prozentualen Veränderungen der Widerstände R_{total} und der Austauschstromdichten sind in Abbildung 6.12 a) und b) dargestellt.

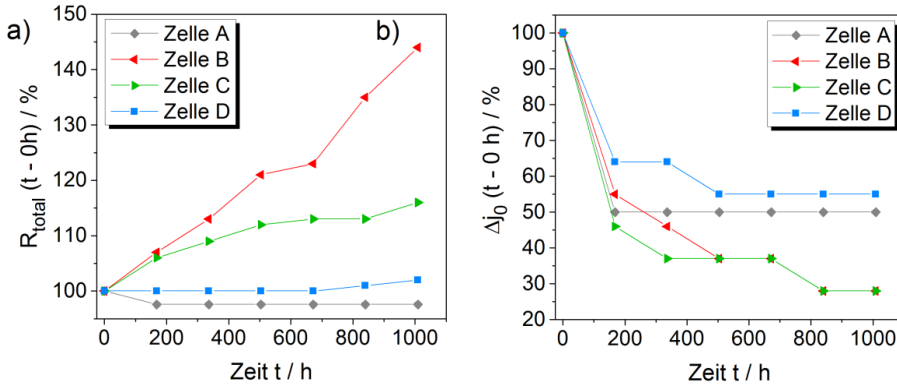


Abbildung 6.12: Fitergebnisse der Polarisationskurven von Zellen A, B, C und D. a) Widerstand R_{total} . b) Austauschstromdichte

Aus Abbildung 6.12a ist erkennbar, dass der ohmsche Widerstand sich sehr unterschiedlich im Zeitverlauf verhält. Der Widerstand von Zelle A fällt im Testzeitraum um 2 % ab während der Widerstand von Zelle B nahezu linear mit der Zeit auf Werte ansteigt, die 44 % über denen bei Versuchsstart liegen. Der Widerstand von Zelle C steigt kontinuierlich um 16 % des Ausgangswertes, während Zelle D nur einen geringfügigen Anstieg des Widerstands von 2 % aufweist. Alle Widerstandsänderungen repräsentieren damit sehr gut die im Punkt i) diskutierten Steigungen der Polarisationskurven im Zeitverlauf. Relativ zu den ohmschen Widerständen R_{Ω} , die aus der Impedanz ermittelt wurden, unterscheiden sich diese Werte für die Zellen A, C und D nur um 3 bis 10 Prozentpunkte. Bei Zelle B besteht mit 22 Prozentpunkten ein großer Unterschied zwischen den beiden Methoden, was aus Tabelle 6.4 ersichtlich ist.

Tabelle 6.4: Widerstandsänderungen ΔR_{Ω} aus EIS und ΔR_{total} aus der Polarisationskurve (Pol.-K.)

| Zelle | ΔR_{Ω} aus EIS (0 bis 1009 h) in % | ΔR_{total} aus Pol.-K. (Fit) in % |
|---------|--|---|
| Zelle A | - 12 \pm 2 % | - 2 % |
| Zelle B | + 22 \pm 2 % | + 44 % |
| Zelle C | + 13 \pm 3 % | + 16 % |
| Zelle D | - 3 \pm 2 % | + 2 % |

Für Zelle B ist der hier erhaltene Anstieg von R_{total} nur halb so groß wie ΔR_{Ω} . Das kann durch das Abknicken der Polariationskurve bei Zelle B bei höheren Zeiten erklärt werden. Für ein solches Abknicken ist in der Fitgleichung kein Term vorgesehen, sodass R_{total} dadurch zu groß angefitet wird. Mögliche Gründe für den Anstieg des Wiederstandes

wurden bereits in 6.2.1 diskutiert. Dabei wurden zwei gegenläufige Effekte gefunden. Ein Abfall des Widerstands kann durch die Anpassung der CCM an die Stromkollektoren erklärt werden. Ein Anstieg des Widerstands kann durch Passivierung des Sinterkörpers erklärt werden. Durch den Fit der Polarisationskurven konnte somit die Widerstandsentwicklung der Zelle im Zeitverlauf auch ohne Verwendung der Impedanzspektroskopie verfolgt werden.

These IV) Die Austauschstromdichte sinkt und damit auch die Katalysatoraktivität

Aus Abbildung 6.12 b) ist erkennbar, dass die Austauschstromdichte im Zeitverlauf tatsächlich abnimmt. Sie fällt bei den Zellen B und C auf bis zu 28 % des Wertes bei Versuchsstart ab und bei der Zelle D auf 55 %. Der Hauptteil dieser Reduktion findet dabei innerhalb der ersten Betriebswoche bis 168 h statt. Die These IV kann somit ebenfalls bestätigt werden. Da für den Zeitraum bis 168 h jedoch keine Werte der Einzelpotentiale vorliegen, kann die veränderte Austauschstromdichte keiner Elektrode zugeordnet werden. Nachfolgend werden daher Ursachen für eine reduzierte Austauschstromdichte untersucht.

6.2.4 Gründe für eine veränderte Austauschstromdichte

Die Fitergebnisse haben gezeigt, dass die Austauschstromdichte sich für alle Zellen verändert und welche Auswirkungen diese Reduktion der Austauschstromdichte auf die Zellspannung bei 2 A cm^{-2} hat. Die Austauschstromdichte ist eine Eigenschaft der Katalysatoren in den Elektrodenschichten. Eine Abnahme der Austauschstromdichte kann dabei durch drei Effekte hervorgerufen werden:

- i. Durch eine Abnahme der an der Reaktion teilnehmenden Katalysatoroberfläche, beispielsweise durch einen Verlust von Katalysatormasse oder durch Partikelwachstum (Abschnitt 2.5.3)
- ii. Durch eine Vergiftung des Ionomers mit Kationen 2.5.4
- iii. Durch eine Reduktion der Aktivität der vorhandenen Oberfläche, beispielsweise durch eine Änderung der Bindungssituation an der Oberfläche oder durch adsorbierte Spezies [15].

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die beiden Punkte i und ii näher untersucht werden.

Reduktion der Katalysatoroberfläche

Zur Untersuchung der Hypothese i „Reduktion der Katalysatoroberfläche“ sind in Tabelle 6.5 die Kristallitgrößen der vorhandenen Katalysatorpartikel auf den CCMs vor und nach dem Langzeittest angegeben.

Die Kristallitgrößen des anodischen Katalysators $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) sind im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Über den amorphen Anteil der $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ -Partikel (siehe Abschnitt 5.3.1) oder die Anzahl an Kristalliten pro Partikel kann jedoch mit der Röntgendiffraktometrie keine Aussage getroffen werden. In einer weiterführenden TEM-Untersuchung der Partikelmorphologie konnte nach dem Betrieb der CCMs keine

Veränderung festgestellt werden. Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass der Katalysator gemäß Abschnitt 5.3.1 keine Elemente mit Alleinstellungsmerkmal aufweist und eine Dokumentation von Unterschieden im TEM daher nur eingeschränkt möglich ist. Der Anodenkatalysator ist beispielhaft für Zelle B mit im Anhang in Abbildung 13.4 dargestellt.

Tabelle 6.5: Kristallitgrößen d der Katalysatorpartikel der CCMs nach dem Langzeittest und im unbenutzten Zustand (neu). Die Größen wurden anhand der abgekratzten Elektroden-schicht mittels XRD und TEM bestimmt.

| Profil | d (IrO ₂) Aus XRD in nm | d (Pt) Aus XRD in nm | d (Pt) aus TEM in nm |
|--------|---|------------------------------|------------------------------|
| neu | $3,9 \pm 0,2$ | $3,5 \pm 0,2$ | $4,3 \pm 0,9$ |
| A | $3,9 \pm 0,2$ | $7,3 \pm 0,2$ | $6,9 \pm 1,6$ |
| B | $3,9 \pm 0,2$ | $7,8 \pm 0,2$ | $7,7 \pm 2,4$ |
| C | $3,9 \pm 0,2$ | $7,8 \pm 0,2$ | $6,5 \pm 1,6$ |
| D | $3,9 \pm 0,2$ | $8,1 \pm 0,2$ | $6,7 \pm 1,5$ |

Die Kristallitgrößen des Kathodenkatalysators steigen durch den Langzeitbetrieb bei allen Stromdichteprofilen deutlich an. Die Kristallite wachsen dabei von 3,5 auf 7,3 bis 8,1 nm an. Im Rahmen der Partikelgrößenverteilung steigt die Partikelgröße bei Profil A am geringsten an und beträgt nach Testende 7,3 nm. Um die Partikelgröße weiter zu untersuchen wurden TEM-Aufnahmen der abgekratzten Kathoden aufgenommen, die in Abbildung 6.14 dargestellt sind. Teilabbildung a) zeigt dabei die Kathodenkatalysatoren einer unbenutzten CCM und in b) ist beispielhaft der Katalysator der CCM aus Zelle B nach dem Langzeittest gezeigt.

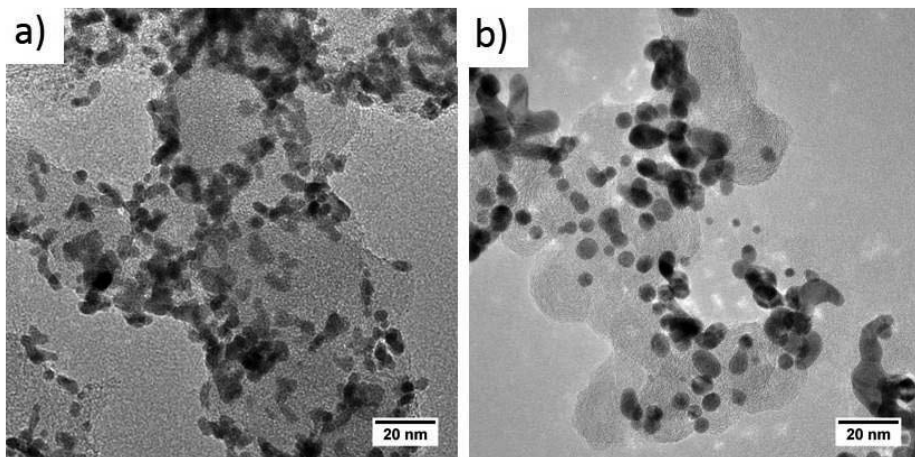


Abbildung 6.13: TEM-Aufnahmen des Kathodenkatalysators Pt/C aus der Kathoden-schicht. a) Frische CCM, b) CCM der Zelle B nach dem Langzeittest.

Es ist erkennbar, dass einige Platinpartikel angewachsen sind, während andere klein geblieben sind. Die mittleren Partikelgrößen und die Standardabweichung der jeweiligen Partikelgrößenverteilung sind in der rechten Spalte von Tabelle 6.5 angegeben. Alle Kathodenschichten der Zellen A bis D weisen einen deutlichen Anstieg der Partikelgröße auf und der Partikelgrößenverteilung auf. Die Anstiege von 4,3 auf 6,5 bis 7,7 nm (Zellen C und B) entsprechen Zunahmen der Partikeldurchmesser von 51 bis 79 %. Die im TEM bestimmte Partikelgröße stimmt dabei für alle Proben im Rahmen der Partikelgrößenverteilung mit den aus der Diffraktometrie bestimmten Kristallitgrößen überein. Daran ist erkennbar, dass es sich bei den im TEM beobachteten Partikeln um kristalline Partikel aus Platin handelt. Als ein Degradationsmechanismus der Kathode kann damit der aus der PEM-Brennstoffzelle bekannte Mechanismus des Partikelwachstums angegeben werden (s. Abschnitt 2.5.3). Unter den Annahmen, dass die Platinmasse in der Elektrodenschicht konstant bleibt, sich keine Partikel vom Kohlenstoffträger ablösen und die Partikel beim Wachstum kugelförmig bleiben, können Aussagen über die Veränderung der Platinoberfläche getroffen werden. Diese sinkt durch das Partikelwachstum auf Werte zwischen 66 % (Zelle C) und 56 % (Zelle B) der jeweiligen Anfangsoberfläche der Kathoden. Diese Werte passen gut mit den relativen Abnahmen der Austauschstromdichten zusammen, die aus den Polarisationskurven ermittelt wurden. Die Austauschstromdichten fallen dabei auf Werte zwischen 28 und 55 % der ursprünglichen Austauschstromdichten.

Neben der vorhandenen Oberfläche kann auch eine eventuelle Kontamination des Ionomers zu einer Änderung der Austauschstromdichte führen, da hierdurch der Protonentransport am Katalysator reduziert ist. Deshalb wird untersucht, ob sich Fremdionen in der CCM befinden.

Kontamination der Elektrode

In der Literaturrecherche zu publizierten Degradationsphänomenen in Abschnitt 2.5 wurde eine hohe Wasserreinheit als Voraussetzung für eine geringe Zellalterung identifiziert. Zur Überprüfung der Wasserqualität während des Langzeitexperiments wurde die Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolysewassers kontrolliert. Sie betrug zwischen 0,8 und 1,4 $\mu\text{S cm}^{-1}$ und entspricht damit etwa den Anforderungen an die Wasserreinheit für kommerzielle Elektrolyseure von $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$ [7]. Die Konzentrationen der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrat, Phosphat und Sulfat liegen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze von 0,02 bis 0,04 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Die Konzentrationen der Kationen von Eisen, Titan, Magnesium, Aluminium, Chrom, Iridium und Platin liegen ebenfalls unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen. Die Konzentration an Nickel nimmt innerhalb der ersten 60 h von < 8 ppb auf < 1 ppb ab. Die Nachweisgrenze liegt für Nickel bei 0,17 ppb. Die Wasserreinheit wird damit als ausreichend betrachtet. Dennoch könnten sich Fremdkationen in der CCM befinden, da diese eine hohe Affinität für beispielsweise Natrium aufweist (s. Abschnitt 2.5).

Um für die hier vorliegenden Proben den Gehalt an Fremdkationen zu bestimmen, wurden die eingebetteten CCM-Querschnitte im Rasterelektronenmikroskop (REM)

charakterisiert. Mittels EDX wurde bestimmt, welche Elemente im Querschnitt vorhanden sind. Hierbei wurden, wie bereits in Abschnitt 6.2.1 erläutert, sowohl der aktive, als auch der Dichtungsbereich analysiert. Alle vier CCMs zeigen ähnliche Merkmale, sodass in Abbildung 6.14 stellvertretend die beiden Aufnahmen für Zelle B gezeigt sind. Die ermittelten Elementgehalte sind darin ortsabhängig eingetragen. Elemente, von denen signifikante Mengen ermittelt wurden sind am betreffenden Ort vorhanden. Eine Menge gilt dabei als signifikant, wenn die Existenz des untersuchten Elements durch einen Peak im EDX-Spektrum gesichert ist.

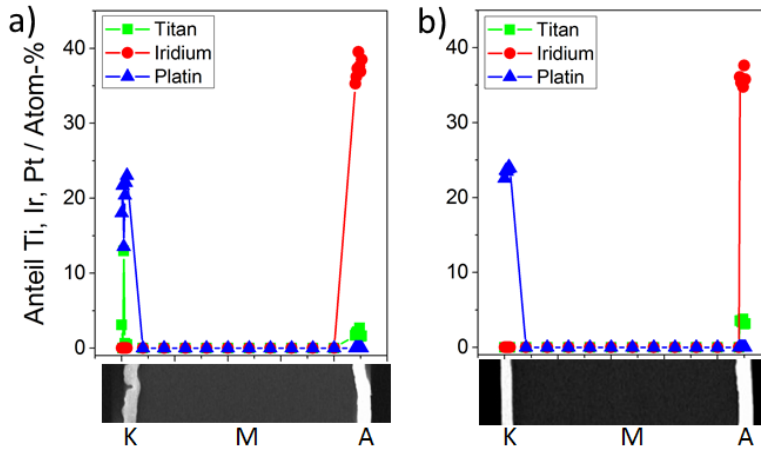


Abbildung 6.14: Verlauf der Massenanteile von Titan, Iridium und Platin über den Querschnitt der CCM. a) CCM aus aktivem Bereich. b) CCM aus Bereich unter der Dichtung. K = Kathode, M = Membran, A = Anode.

Die Auswertung des EDX ergibt signifikante Anteile für diejenigen Elemente die in Nafion enthalten sind (Kohlenstoff, Sauerstoff, Fluor und Schwefel) sowie für Titan, Iridium und Platin. Die Massenanteile der Elemente Titan, Iridium und Platin sind im Verlauf über dem Querschnitt aufgetragen. Sowohl im Aktivbereich, als auch im Dichtungsbereich werden signifikante Mengen an Iridium und Titan in der Anode und signifikante Mengen Platin in der Kathode gefunden. Das entspricht den an den jeweiligen Elektroden verwendeten Katalysatormaterialien. Innerhalb der Membran wurden nur die Bestandteile von Nafion gefunden. Es wurden keine zusätzlichen Metallionen in der CCM gefunden, sodass eine Verunreinigung durch Eisen, Natrium, Kupfer oder Kalzium ausgeschlossen werden kann. Ebenfalls muss an dieser Stelle betont werden, dass keine Anreicherung von Platin oder Iridium innerhalb der Membran gefunden wurde. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Grigoriev et al. [87], die bei Verwendung von Platin als Anodenkatalysator von einem Platinband innerhalb der Membran berichten. Es ist nun interessant, die Elementverteilung von Titan zu betrachten. Im Aktivbereich wird Titan in geringer Konzentration nicht nur in der Anode, sondern zusätzlich auch in der Kathode ermittelt. Die gefundenen Mengen variieren je nach

Messstelle. Im Randbereich (Abbildung 6.14 b) liegt jedoch kein Titan in der Kathode vor. Da für diese Art der Probe kein Kalibrierstandard zur Verfügung steht, sind die ermittelten Konzentrationen nur qualitativ zu betrachten. Um jedoch ein Gefühl für die ungefähren Anteile zu bekommen sind die ermittelten Massenanteile von Platin, Iridium und Titan in den Elektroden im Aktivbereich der Zellen A, B, C und D in Tabelle 6.6 Tabelle 5.5 aufgelistet. Wie in der dritten Ergebniszeile erkennbar ist, liegt bei allen Zellen Titan im Aktivbereich der Kathode vor.

Tabelle 6.6: Massenanteile von Platin und Titan in der Kathode, sowie von Iridium und Titan in der Anode der Aktivbereiche. Die Werte sind über sieben unterschiedliche Messpunkte gemittelt.

| Elektrode | Messgröße | Zelle A | Zelle B | Zelle C | Zelle D |
|-----------|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Kathode | Dicke in μm | $14,6 \pm 1,1$ | $16,1 \pm 2,5$ | $12,0 \pm 2,4$ | $13,1 \pm 1,2$ |
| | Pt in Gew.-% | $18,8 \pm 1,0$ | $23,0 \pm 1,7$ | $19,8 \pm 3,2$ | $18,4 \pm 0,6$ |
| | Ti in Gew.-% | $0,5 \pm 0,4$ | $0,2 \pm 0,2$ | $2,2 \pm 4,7$ | $0,1 \pm 0,1$ |
| Anode | Ti in Gew.-% | $2,4 \pm 0,6$ | $1,9 \pm 0,4$ | $2,0 \pm 0,4$ | $1,8 \pm 0,2$ |
| | Ir in Gew.-% | $34,4 \pm 2,7$ | $42,4 \pm 1,7$ | $37,3 \pm 1,4$ | $32,7 \pm 1,1$ |
| | Dicke in μm | $11,4 \pm 2,0$ | $13,1 \pm 1,1$ | $12,8 \pm 2,5$ | $13,9 \pm 2,6$ |

Im Gegensatz dazu liegt in keiner der Kathoden im Dichtungsbereich Titan vor. Aus dem Unterschied zwischen Aktiv- und Dichtungsbereich kann geschlossen werden, dass die Anreicherung von Titan in der Kathode auf den Elektrolysebetrieb zurückgeführt werden kann. Ob das Titan aus dem Anodenkatalysator $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi), aus dem anodischen Titan-Stromkollektor, oder aus einer der beiden Bipolarplatten stammt, kann nicht abschließend festgestellt werden. Die Tatsache, dass Titan verstärkt auf der Kathode vorliegt, steht im Einklang mit den Simulationsergebnissen von Kienitz et al. [104]. Die Autoren vermuten innerhalb der CCM aufgrund des elektrischen Feldes eine Migration von Kationen in Richtung der Kathode. Die Reduktion von Ti^{2+} zu elementarem Titan weist mit $-1,63\text{ V}$ [15, S. 929] ein negativeres reversibles Standardpotential auf als das Arbeitspotential der Kathode⁴. Titankationen können deswegen an der Kathode nicht zu Titan reduziert werden. Titan muss daher in der Kathode als Ion vorliegen.

In Bezug auf die Austauschstromdichte kann an dieser Stelle festgestellt werden:

- Titan wurde in der Kathode der CCMs in geringer Konzentration nachgewiesen.
- Metallionen (außer Titanionen) in der Elektrodenschicht haben bei anderen Forschern [100, 104, 145, 146] zu einer Leistungsreduktion der Kathodenreaktion aufgrund einer reduzierten protonischen Leitfähigkeit geführt.
- Die reduzierte Leitfähigkeit des Ionomers in der Elektrodenschicht kann sich auch als reduzierte Austauschstromdichte äußern [104].

⁴ Trotz des Fehlerbereichs der Referenzelektrodenmessungen liegt das Kathodenpotential in jedem Fall oberhalb von $-0,6\text{ V}$.

Die in dieser Arbeit beobachtete Titananreicherung in der Kathode kann daher neben der Reduktion der Platinoberfläche ein weiterer Grund für die beobachtete Reduktion der Austauschstromdichte sein. Die bisherigen Ergebnisse werden nun zusammenhängend diskutiert.

6.3 Zwischendiskussion

Alle bisher gesammelten Informationen über die Entwicklung der Zellalterung werden nun zusammengefasst. Hierzu gehören die Ergebnisse aus den Impedanzuntersuchungen, aus den Polarisationskurven und aus den Fits einer Modellpolarisationskurve. Die Aufteilung der Zellspannungsänderung in ihre Anteile wird für jede Zelle in einem Wasserfalldiagramm dargestellt. Dabei werden nach oben die Spannungsveränderungen aufgetragen, die den Einträgen auf der x-Achse zugeschrieben werden können. Die drei grauen Säulen geben dabei die experimentell ermittelten Spannungsanstiege im Langzeittest (linke graue Säule) und in den Polarisationskurven zwischen 0 und 1009 h (mittig) sowie zwischen 168 und 1009 h (rechte graue Säule) an. Die folgenden drei Säulen im Abschnitt „Pol.-K. & EIS“ stellen den jeweiligen Beitrag zur Änderung der Zellspannung dar, der durch die Größe $U_{j_0,03}$, durch den reversiblen Anteil der Zellspannung und durch den aus der Impedanz ermittelten ohmschen Widerstands erklärt werden kann. In der rechten Rubrik „Fit“ sind die Auswirkungen der Änderungen von j_0 und von R_{total} aufgetragen, die aus dem Fit der Polarisationskurven zwischen 0 und 1009 h ermittelt wurden. Die jeweilige Säulenhöhe ist in den Säulen eingetragen, die Gesamtsumme aller Beiträge einer Rubrik ist in Blau an der jeweils letzten Säule angegeben. Folgende Begriffe werden für die Diskussion definiert:

| | |
|-------------------------------|---|
| Δj_0 : | veränderte Austauschstromdichte |
| $\Delta U_{j_0,03}$: | veränderte Zellspannung $U_{j_0,03}$ |
| $\Delta U_{jx}(\Delta j_0)$: | Spannungsänderung bei $x \text{ A cm}^{-2}$ aufgrund der veränderten Austauschstromdichte j_0 |

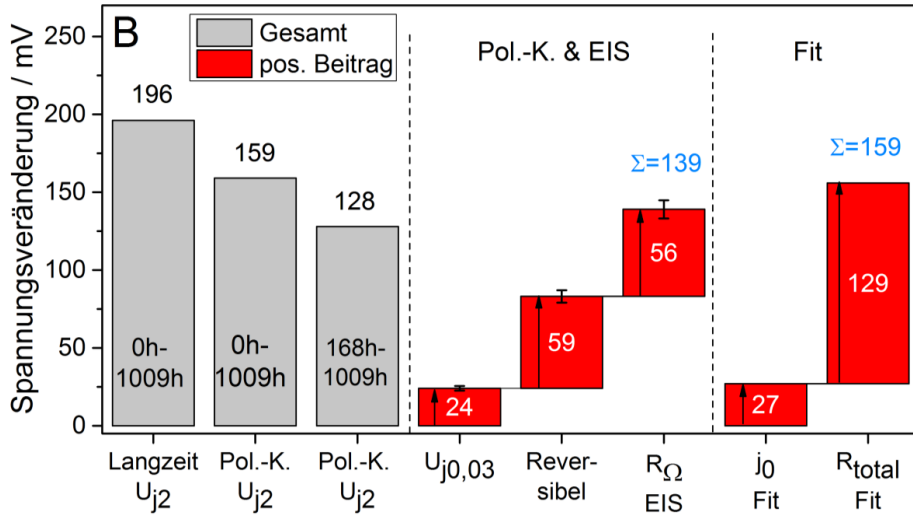


Abbildung 6.15: Beiträge zur Veränderung der Zellspannung von Zelle B.

Zelle B zeigt im Langzeittest eine Gesamtzunahme der Zellspannung von 196 mV. Die Zellspannung U_{j2} der Polarisationskurven steigt zwischen 0 und 1009 h um 159 mV, wovon 128 mV in der Zeit zwischen 168 und 1009 h anfallen. Diese beobachtete Spannungszunahme kann nun zusammenfassend erklärt werden. Der Anstieg von $U_{j0,03}$ trägt mit 24 mV zur Erhöhung der Zellspannung bei 2 A cm⁻² bei. Zwischen den beiden Polarisationskurven bei 1009 und 1019 h wurde die Zelle ausgeschaltet. Der Unterschied in den beiden U_{j2} wird als reversibler Anteil der Zellspannung bei 1009 h angesehen ($U_{j2(1009h)} - U_{j2(1019h)}$). Er beträgt 59 mV. Der ohmsche Widerstand nimmt bis 1009 h um ein Äquivalent von 56 mV zu. Insgesamt können somit 139 mV Spannungszunahme erklärt werden. Ein Vergleich mit den im Fit ermittelten Alterungsbeiträgen zeigt, dass die Änderung der Austauschstromdichte mit 27 mV in etwa dem Beitrag von $\Delta U_{j0,03}$ mit 24 mV entspricht. Die ermittelte Zunahme des Widerstands R_{total} trägt bei 2 A cm⁻² einen Anteil von 129 mV bei, was deutlich über dem Beitrag der aus der Impedanz ermittelten ohmschen Widerstandszunahme liegt. Der Fit ist jedoch in der Lage, die gesamte Alterung der Polarisationskurve in Höhe von 159 mV zu erklären. Da diese jedoch auch einen Massentransportanteil enthält ist davon auszugehen, dass dieser ebenfalls Teil des ermittelten Widerstands R_{total} ist. R_{total} stellt somit einen Summenterm aus dem Massentransportwiderstand und den Einzelbeiträgen dar, die in Abschnitt 6.2.1 erarbeitet wurden. Diese sind eine Verbesserung des CCM Widerstands und eine Verschlechterung des Kontaktwiderstands des Sinterkörpers. Zusammenfassend kann für Zelle B bei konstantem Betrieb mit 2 A cm⁻² ausgesagt werden, dass neben einer Reduktion der Austauschstromdichte auch eine Zunahme des ohmschen Widerstands sowie ein hoher Anteil einer reversiblen Zellspannung als Ursachen für die Zellalterung genannt werden können. Im Gegensatz dazu steht Zelle A, deren Wasserfalldiagramm in Abbildung 6.16 gezeigt ist.

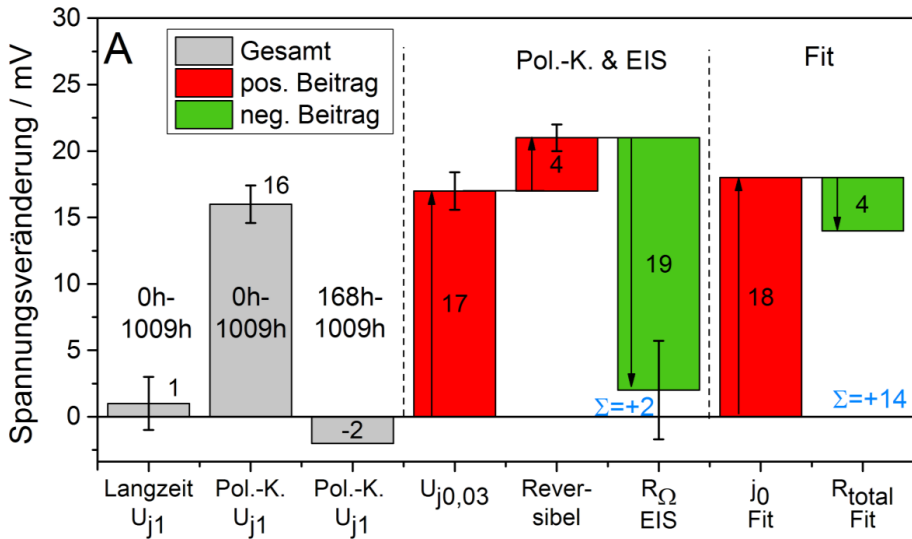


Abbildung 6.16: Beiträge zur Veränderung der Zellspannung von Zelle A.

Im Langzeittest zeigt Zelle A eine im zeitlichen Mittel konstante Zellspannung. Die Zellspannung bei 1 A cm^{-2} (U_{j1}) der Polarisationskurven steigt jedoch zwischen 0 und 1009 h um 16 mV an. Dieser Anstieg ist vollständig innerhalb der ersten 168 h zu finden, da U_{j1} zwischen 168 h und 1009 h um 2 mV abfällt. Somit zeigt die Zelle ab 168 h auch in den Polarisationskurven eine konstante Zellleistung. Es ist nun interessant, die Einzelbeiträge dieser konstanten Zellspannung zu betrachten. Die Kombination aus $\Delta U_{j0,03}$ und dem reversiblen Anteil führt zu einem Spannungsanstieg von 21 mV. Demgegenüber steht eine Abnahme des ohmschen Zellwiderstandes, der zu einer Abnahme der Zellspannung in Höhe von 19 mV führt. Diese ist in Grün eingetragen. In Summe ergibt sich somit eine Spannungsdifferenz zwischen Anfang und Ende des Tests von 2 mV, die sehr gut mit der konstanten beobachteten Zellspannung übereinstimmt. Der Fit der Polarisationskurven zwischen 0 und 1009 h zeigt einen Abfall der Austauschstromdichte, der zu einer Spannungsanstieg von 18 mV führt. Der Fit ergibt ebenfalls eine Abnahme des Widerstands R_{total} , die allerdings nicht so stark ausgeprägt ist wie im Falle der Impedanzdaten. Beide Rubriken zeigen jedoch übereinstimmend, dass die konstante Zellspannung eine Überlagerung zweier gegenläufiger Effekte ist. Diese sind eine verschlechterte Austauschstromdichte und ein verbesserter Widerstand. Die Analyse der Polarisationskurven ergibt dabei, dass beide Effekte maßgeblich innerhalb der ersten 168 h stattfinden.

Das Stromdichteprofil von Zelle C weist abwechselnd 1 und 2 A cm^{-2} auf und liegt damit zwischen denjenigen von Zelle A und B. Die Zelle weist dabei einen Spannungsanstieg von 66 mV auf (Abbildung 6.17). Die Polarisationskurve weist einen Spannungsanstieg von 93 mV auf, der etwa zur Hälfte im Intervall zwischen 0 und 168 h auftritt.

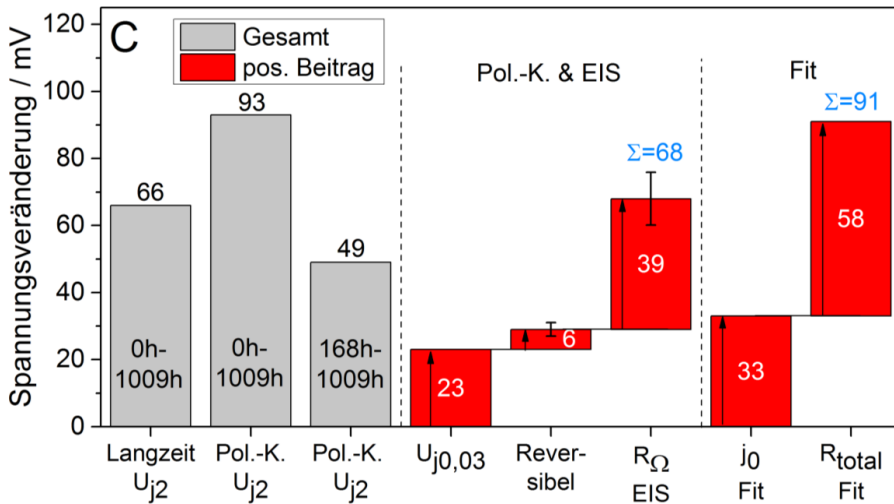


Abbildung 6.17: Beiträge zur Veränderung der Zellspannung von Zelle C.

Beide Rubriken, „Pol.-K. & EIS“ und „Fit“ erklären die bei ihnen auftretenden Zellspannungserhöhungen von 66 und 93 mV im Rahmen der Messgenauigkeit komplett. $U_{j0,03}$ steigt um 23 mV und trägt somit 34 % zur Erhöhung der Zellspannung bei. Die Größe dieses Beitrags passt zur Zellspannungsänderung aufgrund einer veränderten Austauschstromdichte, die in der Rubrik „Fit“ 36 % beiträgt. Es gibt einen reversiblen Anteil, der mit 6 mV deutlich kleiner ausgeprägt ist, als derjenige von Zelle B, der mit 59 mV und 9 % zum Anstieg der Zellspannung beiträgt. Der ohmsche Widerstand steigt um ein Äquivalent von 39 mV an. Die Erhöhung der Zellspannung aufgrund des gestiegenen Widerstands R_{total} ist mit 58 mV größer als der Spannungsanstieg aufgrund des ohmschen Widerstands R_{Ω} . Es ist daher denkbar, dass der reversible Spannungsbeitrag, ähnlich wie bei Zelle B, beim Fit in R_{total} enthalten ist. Der Fit teilt den in der Polarisationskurve ermittelten Spannungsanstieg von 93 mV fast komplett auf die beiden Beiträge „Austauschstromdichte“ und „Widerstand“ auf und erklärt somit 91 mV. Die beobachtete Zunahme der Zellspannung ist durch eine Reduktion der Austauschstromdichte, sowie durch reversible und ohmsche Widerstände verursacht. Der Anstieg von $U_{j0,03}$ kann wie bei Zelle B mit dem Spannungsanstieg aufgrund der reduzierten Austauschstromdichte korreliert werden.

Die vierte untersuchte Zelle D wurde abwechselnd mit 2 A cm^{-2} und stromlos betrieben. Das dazugehörige zusammenfassende Wasserfalldiagramm ist in Abbildung 6.18 gezeigt.

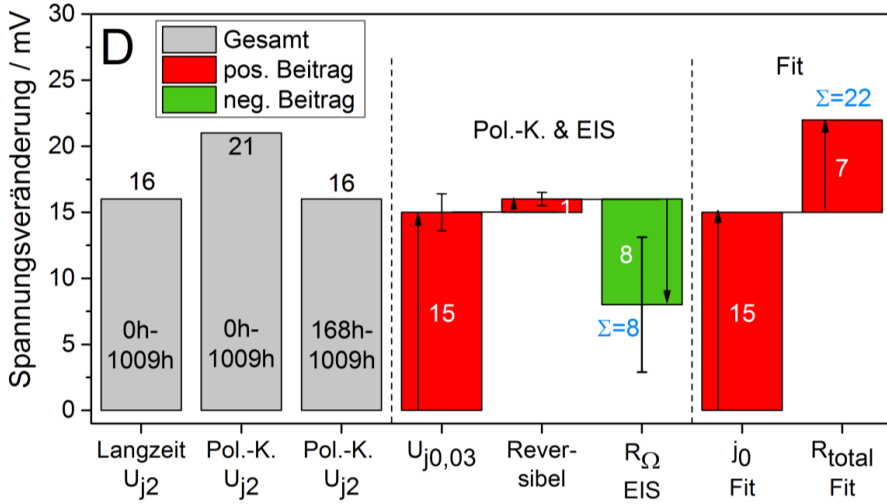


Abbildung 6.18: Beiträge zur Veränderung der Zellspannung von Zelle D.

Die Zelle zeigt im Langzeittest einen Spannungsanstieg in Höhe von 16 mV. Diese kann zusammengesetzt werden aus einem Anstieg von $U_{j0,03}$ und einem gering ausgeprägten reversiblen Anteil von 1 mV. Ähnlich wie bei Zelle A fällt auch hier der ohmsche Zellwiderstand im Zeitverlauf ab. In Summe lässt sich somit eine Zunahme der Zellspannung von 8 mV erklären, die damit 8 mV unter derjenigen im Langzeittest liegt. Der Fit liefert einen Beitrag der veränderten Austauschstromdichte in Höhe von 15 mV, der damit gleiche Werte aufweist wie $\Delta U_{j0,03}$. Der Widerstand R_{total} steigt um 7 mV, wodurch insgesamt der Spannungsanstieg der Polarisationskurve in Höhe von 21 mV erklärt werden kann.

Die beiden Größen $\Delta U_{j0,03}$ und $\Delta U_{j2}(\Delta j_0)$ unterscheiden sich bei den Zellen A, B und E um höchstens 3 mV. Bei Zelle C unterscheiden sich ihre Beiträge zur Gesamtalterung um 2 %. Aus der Korrelation von $\Delta U_{j0,03}$ und $\Delta U_{j2}(\Delta j_0)$ ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die sehr einfach zu ermittelnde Größe $\Delta U_{j0,03}$ zur näherungsweisen Bestimmung der Auswirkung einer veränderten Austauschstromdichte auf die Zellspannung verwendet werden kann. Ein Fit der Polarisationskurven ist dann nicht nötig. Der Theorie nach führt eine veränderte Austauschstromdichte zu einer Parallelverschiebung der Polarisationskurve auf der Potentialachse. Dies ist an Gleichung 6.3 erkennbar, die für die beiden Zeitpunkte t_1 und t_2 aus den Gleichungen der Fitprozedur (Gleichungen 6.1 und 6.2) für $B = RT\alpha^{-1}F^{-1}$ hervorgeht:

$$\Delta U_{t2-t1} = (B_{t2} - B_{t1}) \cdot \ln(j) + B_{t1} \cdot \ln(j_{0,t1}) - B_{t2} \cdot \ln(j_{0,t2}) + j(R_{t2} - R_{t1}) \quad 6.3$$

Für unveränderte Werte für B vereinfacht sich Gleichung 6.3 zu:

$$\Delta U_{t_2-t_1} = B \cdot \ln \left(\frac{j_{0,t_1}}{j_{0,t_2}} \right) + j(R_{t_2} - R_{t_1}) \quad 6.4$$

Gleichung 6.4 zeigt, dass für konstante Werte für B eine Veränderung der Austauschstromdichte von t_1 nach t_2 zu einem stromunabhängigen Potentialbeitrag führt. Soll die Auswirkung einer veränderten Austauschstromdichte auf die Zellspannung direkt aus der Polarisationskurve abgelesen werden, empfiehlt sich dafür die Verwendung der Größe $U_{j_{0,03}}$. Da sie bei der niedrigsten Stromdichte der Polarisationskurve bestimmt wird, enthält sie von allen Spannungen der Polarisationskurve die geringsten Beiträge von ohmschem Widerstand und Massentransportphänomenen. Unter der Annahme, dass diese beiden Beiträge vernachlässigt werden können, ergibt sich:

$$\Delta j_0 \Rightarrow \Delta U(\Delta j_0) \neq f(j) \quad 6.5$$

$$U(\Delta j_0) = \Delta U_{j_{0,03}} = \Delta U_{j_2}(\Delta j_0)$$

Aus der Gegenüberstellung der Zellspannungsveränderungen in den Wasserfall-diagrammen können folgende Kernaussagen getroffen werden:

1. Identifikation der Art der Alterungsphänomene möglich: Durch die Fitprozedur kann die gesamte Zellspannungserhöhung der Polarisationskurven bei 2 A cm^{-2} den beiden Effekten „Austauschstromdichte j_0 “ und „Widerstand R_{total} “ zugeordnet werden.
2. Korrelation von $\Delta U_{j_{0,03}}$ mit $\Delta U_{j_2}(\Delta j_0)$: Es gibt eine Übereinstimmung des Spannungsanstiegs aufgrund einer veränderten Austauschstromdichte, $\Delta U_{j_2}(\Delta j_0)$, mit dem Anstieg der Spannung bei $0,03 \text{ A cm}^{-2}$, $\Delta U_{j_{0,03}}$
3. ΔR_{total} größer als ΔR_0 : Der durch den Fit ermittelte gesamte Zellwiderstand R_{total} nimmt mit der Zeit stärker zu als der durch die Impedanz ermittelte Zellwiderstand R_0 . Gründe hierfür können reversible Phänomene sein, die durch Ausschalten des Zellstroms abgebaut werden und somit in der Impedanzmessung nicht auftauchen.

Durch die ermittelte Korrelation aus $\Delta U_{j_{0,03}}$ mit $\Delta U(\Delta j_0)$ kann außerdem eine Hypothese von Sun et al. [100] unterstützt werden. Die Autoren postulieren eine reduzierte Austauschstromdichte aufgrund einer Kontamination der CCM als Ursache für die Zellalterung (Abschnitt 2.5.4). Sie untersuchen die Hypothese zwar nicht, ihre Polarisationskurven lassen bei fortgeschrittener Alterung jedoch auch eine Parallelverschiebung erkennen. Diese kann in der hier vorliegenden Arbeit mit einer reduzierten Austauschstromdichte korreliert werden.

In diesem Kapitel wurde die Alterung beim Betrieb mit verschiedenen Stromdichteprofilen untersucht. Dabei sind die Alterungsraten abhängig von den Betriebsbedingungen. Nach einem Alterungstest über 1009 h sind die wichtigsten Ergebnisse:

1. Konstanter Betrieb: Beim Betrieb mit konstanter Stromdichte von 1 A cm^{-2} tritt bei einer Zellspannung von etwa $1,70 \text{ V}$ kein zu beobachtender Spannungsanstieg auf. Dies wird durch den stabilen elektrischen Widerstand des Sinterkörpers erklärt. Beim Betrieb mit konstanten 2 A cm^{-2} beträgt die Alterungsrate im Mittel $196 \mu\text{V h}^{-1}$, was der höchsten beobachteten Alterungsrate entspricht.
2. Dynamischer Betrieb: Beim Betrieb mit wechselnden Stromdichten von 2 und 1 A cm^{-2} reduziert sich die Alterung auf $66 \mu\text{V h}^{-1}$. Beim wechselndem Betrieb mit 2 und 0 A cm^{-2} beträgt die Alterung nur $16 \mu\text{V h}^{-1}$. Dynamische Betriebsbedingungen weisen damit niedrigere Alterungsraten auf als konstante.
3. Reversible/irreversible Alterung: Bei langem unterbrechungsfreien Betrieb bei 2 A cm^{-2} existieren reversible und irreversible Beiträge zum Spannungsanstieg. Diese werden bei Abschaltung des Stroms abgebaut. Wenn zur Impedanzmessung die Stromquelle ausgeschaltet und auf den Potentiostaten umgebaut werden muss, kann durch die Impedanzmessung dieser reversible Zellalterung nicht erklärt werden. Die reduzierte Alterungsrate beim Betrieb mit 2 und 0 A cm^{-2} kann dadurch erklärt werden, dass diese reversiblen Anteile regelmäßig abgebaut werden. Als irreversible Zellspannungsveränderung wurden ein veränderter ohmscher Widerstand und eine reduzierte Austauschstromdichte identifiziert.
4. Ohmscher Widerstand: Es wurden zwei sich verändernde Beiträge zum ohmschen Widerstand identifiziert. Erstens steigt der Kontaktwiderstand des Sinterkörpers im Langzeittest an. Dieser Anstieg ist beim Betrieb mit 2 A cm^{-2} stärker ausgeprägt als bei 1 A cm^{-2} . Die Ursache für den Anstieg kann eine Passivierung des Titans sein. Zweitens verändert sich der ohmsche Widerstand der CCM innerhalb der ersten 380 h um etwa $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$. Diese Verbesserung kann durch eine Verbesserung des Kontaktwiderstandes zwischen CCM und den Stromkollektoren erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass beide Effekte gleichzeitig auftreten. Der in situ bestimmte ohmsche Widerstand ist somit eine Überlagerung der Einzeleffekte.
5. Reduzierte Austauschstromdichte: Die Austauschstromdichte sinkt im Zeitverlauf auf 28 bis 55% ihres Ausgangswertes, wodurch die Zellspannung um 15 bis 33 mV ansteigt. Für diese Reduktion wurden zwei Gründe identifiziert. Erstens findet ein Wachstum der Platinpartikel statt, das bei allen Betriebsbedingungen auftritt. Zweitens führt die Elektrolysereaktion bei allen Betriebsbedingungen zu einer Anreicherung von Titanionen im kathodischen Aktivbereich. Dies senkt die protonische Leitfähigkeit des Ionomers und kann darüber die Austauschstromdichte senken.

In Abschnitt 6.2.1 wurde ein beschichteter Sinterkörper zur Überprüfung von These I) eingesetzt. Dadurch konnte die Alterungsrate in einem Test über 380 h mit Profil B von 54 auf 4 mV gesenkt werden. Für die Ermittlung der Langzeitstabilität von CCMs mit reduzierter Anodenbeladung werden daher ebenfalls das kritischste Stromprofil (Profil B) und beschichtete Sinterkörper eingesetzt.

7 Charakterisierung von CCMs mit reduzierter Anodenbeladung

In einem ersten Ansatz wurde in Kapitel 5 bereits beschrieben, wie der Iridiumgehalt im Anodenkatalysator reduziert werden kann. Im hier vorliegenden Kapitel wird nun ein zweiter Ansatz zur Reduktion des Iridiumgehalts der CCM verfolgt. Hierfür wird der Benchmarkkatalysator IrO_2 (AAe) verwendet und dessen Beladung auf der Anode reduziert. Für die Charakterisierung der Langzeitstabilität dieser CCMs kommt das Stromdichteprofil zum Einsatz, das in Kapitel 6 die höchste Alterungsrate bewirkt hat. Um den Effekt einer reduzierten Anodenbeladung ohne Beiträge der Messzelle untersuchen zu können, muss die Degradation der restlichen Zellkomponenten auf ein Mindestmaß reduziert werden. Daher werden erstens Sinterkörper verwendet, die gemäß Abschnitt 4.2.3 mit Platin beschichtet sind. Diese haben in Abschnitt 6.2.1 bereits eine Reduktion der Alterungsrate von 54 auf 4 mV innerhalb 380 h ermöglicht. Zweitens wird die Alterung der Messzelle durch eine Leermessung (s. Abschnitt 6.2.1) überprüft. Drittens wird die CCM vor und nach dem Langzeittest mit frischem Kohlepapier als anodischem Stromkollektor betrieben. Durch Aufnahme eines Impedanzspektrums in diesem Aufbau wird die Alterung der reinen CCM ohne Beiträge des eventuell gealterten Sinterkörpers untersucht. Im hier vorliegenden Kapitel 7 wird nun das Langzeitverhalten von CCMs mit dem Benchmarkkatalysator in Standardbeladung (Abschnitt 7.1) und in reduzierter Beladung (Abschnitt 7.2) charakterisiert. Für die Standardbeladung wird in Abschnitt 7.1.3 zusätzlich die Langzeitstabilität beim Betrieb mit einem dynamischen Stromdichteprofil vorgestellt.

7.1 Anoden mit Standardbeladung

Eine CCM mit Anodenstandardbeladung wurde mit einem beschichteten Sinterkörper in einer Einzelzelle bei 80 °C betrieben. Abbildung 7.1 zeigt den Zellspannungsverlauf im Langzeitexperiment bei konstanten Stromdichten von zunächst 2 A cm^{-2} und anschließend $2,5 \text{ A cm}^{-2}$ und 3 A cm^{-2} (schwarzer Linie). Da die Zellspannung bei erhöhten Stromdichten größer ist, kann Zellperformance jetzt nicht mehr über den gesamten Zeitraum bis 1940 h anhand der Zellspannung verglichen werden. Um diesen Vergleich zu ermöglichen, ist in Abbildung 7.1 zusätzlich die Zellspannung bei 2 A cm^{-2} (U_2) in Form von roten Rauten eingetragen, die aus den Polarisationskurven entnommen ist. In der Zeitspanne bis 1093 h liegt U_2 jeweils $4 (\pm 1) \text{ mV}$ unter der Zellspannung im Langzeitexperiment. Beide Zellspannungen können daher gleichermaßen als Maß für die aktuelle Zelleistung bei 2 A cm^{-2} herangezogen werden.

Während des Betriebs bei Stromdichten von $2,5$ und $3,0 \text{ A cm}^{-2}$ steigt die Zellspannung im Zeitverlauf an. Der Anstieg beträgt bei beiden Stromdichten etwa $63 \mu\text{V h}^{-1}$. Die Zellspannung bei der Referenzstromdichte von 2 A cm^{-2} steigt in diesem Zeitraum

ebenfalls um $65 \mu\text{V h}^{-1}$ an, wie am Verlauf von U_{j2} erkennbar ist. Die Zelleistung verschlechtert sich demnach beim Betrieb mit Stromdichten oberhalb von 2 A cm^{-2} . Aus der Abbildung sind die verschiedenen starken Änderungen der Zellspannung erkennbar. Diese können in die vier Bereiche (0), (I), (II) und (III) eingeteilt werden.

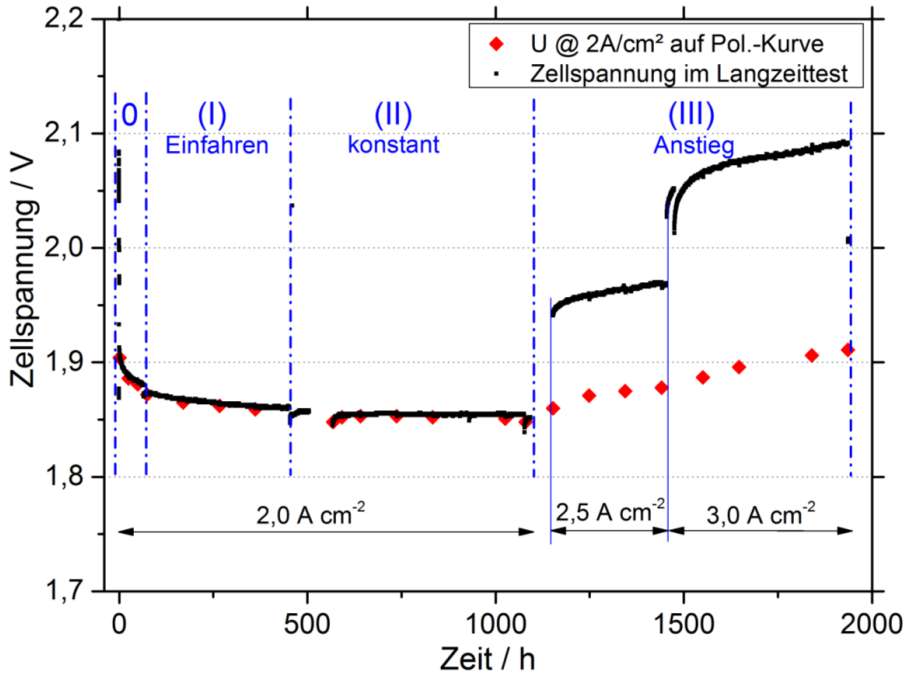


Abbildung 7.1: Zellspannung einer Einzelzelle im Langzeitexperiment über 1940 h. CCM: Andodenstandardbeladung mit Benchmarkkatalysator ($2,25 \text{ mg cm}^{-2}$).

Bereich (0) ist durch einen steilen Anstieg der Zellspannung von $1,88 \text{ V}$ auf $2,08 \text{ V}$ und den unmittelbar darauffolgenden Abfall der Zellspannung auf $1,88 \text{ V}$ gekennzeichnet. Die Ursache für diese Spannungsspitze ist bedingt durch eine Wasserunterversorgung der Zelle. Diese wurde 15 min nach dem Start durch einen defekten Schlauch verursacht und konnte unmittelbar behoben werden. Eine vergrößerte Darstellung des Zellspannungsverlaufs in Bereich (0) ist im Anhang in Abbildung 13.5 gezeigt. Der starke Anstieg der Zellspannung kann durch das Austrocknen der CCM erklärt werden. Eine Unterversorgung der Membran mit Wasser führt zu einer schlechteren Membranleitfähigkeit und in Folge dessen zu einer höheren Zellspannung [147]. Ab der Laufzeit von 67 h liegt die Zellspannung jedoch wieder bei den gleichen Werten ($1,88 \text{ V}$) wie zu Beginn des Tests bei 0 h . Der Bereich (0) wird daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Bereich (I) zeichnet sich durch eine stetige Abnahme der Zellspannung aus und erstreckt sich bis zum Zeitpunkt von 453 h . Bei 453 h ist erneut ein Impedanzspektrum

aufgezeichnet worden, infolge dessen die Zellspannung um 10 mV absinkt und anschließend wieder bis auf 1,856 V ansteigt.

Bereich (II) zeichnet sich durch eine konstante Zellspannung aus. Zu Beginn des Bereichs steigt die Zellspannung zunächst von 1,847 auf 1,856 V an, da der Strom im Zuge der vorangegangenen Impedanzuntersuchung unterbrochen wurde. Bei 504 h wurde der Zellstrom kurzzeitig (< 5 h) durch einen Stromausfall unterbrochen und die Datenaufzeichnung gestoppt. Die Zelle wurde mit Ausnahme der Zeitspanne während des Stromausfalls, kontinuierlich betrieben. Während der folgenden Laufzeit bis 1076 h beträgt die Zellspannung 1,855 V und schwankt um weniger als 2 mV. Sie kann somit als konstant angesehen werden. Bei 1076 h wurde erneut eine Impedanzmessung durchgeführt, infolge der die Zellspannung um 16 mV niedrigere Werte aufweist. Die Zelle zeigt somit zwischen 504 und 1076 h für insgesamt 572 h (3,5 Wochen) keine Alterung. Aufgrund der stabilen Zellspannung wurden die Testbedingungen anschließend durch die Verwendung erhöhter Stromdichten verschärft.

Bereich (III) kennzeichnet den Zeitabschnitt bei dem ein Anstieg der Zellspannung um 50 mV beobachtet wird. Er umfasst den Betrieb mit den erhöhten Stromdichten $2,5 \text{ A cm}^{-2}$ und $3,0 \text{ A cm}^{-2}$. Innerhalb der ersten 25 bis 40 h nach Einstellen der höheren Stromdichten ist ein steiler Anstieg der Zellspannung um 10 mV beobachtbar. Nach dem steilen Spannungsanstieg beträgt die mittlere zeitliche Zellspannungserhöhung bei beiden Stromdichten $63 \mu\text{V h}^{-1}$. U_{j2} nimmt ebenfalls zeitlich zu.

Im Folgenden sollen die einzelnen Beiträge zur Zellspannung untersucht werden. Zur Lokalisation der Ursache der Zellspannungsveränderung kommen die Auswertung der Polarisationskurven, die Impedanzmessungen und die neue Messmethodik „Leermessung“ und „Impedanzmessung mit Kohlepapier als Stromkollektor“ zum Einsatz.

7.1.1 Lokalisation der Alterungsphänomene

Die Veränderung des Widerstands der Messzelle im Langzeittest kann durch die Bestimmung des Spannungsabfalls über die Messzelle dokumentiert werden. Abbildung 7.2 zeigt, dass der Spannungsabfall über die Messzelle bei 2 A cm^{-2} zwischen 0 und 1940 h um 25 mV gestiegen ist.

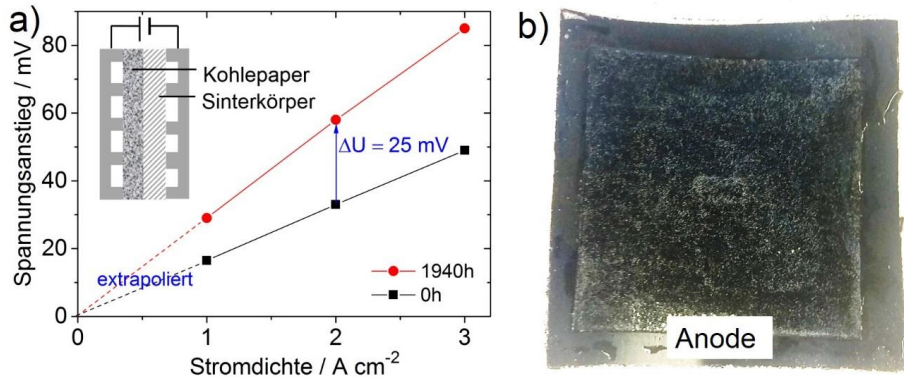


Abbildung 7.2: a) Spannungsabfall an der Messzelle. b) Anodenschicht nach Ausbau der CCM aus der Messzelle nach ca. 2000 h.

Die lineare Abhängigkeit aus Strom und Spannung zeigt, dass der Widerstand der Messzelle ohmsch ist. Beim Ausbauen der CCM aus der Messzelle ist weiterhin beobachtet worden, dass sich Teile der Platinbeschichtung vom Sinterkörper gelöst haben und auf der anodischen Elektroden-schicht der CCM hafteten (Abbildung 7.2 b). Daraus folgt:

- Der ohmsche Widerstand der Messzelle ohne CCM ist angestiegen.
- Die Platinbeschichtung löst sich beim Betrieb bis 3 A cm^{-2} vom Sinterkörper ab.

Der erhöhte Widerstand der Messzelle nach 1940 h kann durch den Sinterkörper bedingt sein. Da sich die Platinschicht an einigen Stellen abgelöst hat, kann die darunterliegende Titanoberfläche eine Passivierungsschicht aufbauen, durch die sich der Kontaktwiderstand erhöht. Zur weiteren Untersuchung der aufgezählten Einzelphänomene wird anhand der Polarisationskurven die Stromdichteabhängigkeit dieser Phänomene untersucht. Hierfür sind in Abbildung 7.3 die Polarisationskurven dieser Zelle im Zeitverlauf dargestellt.

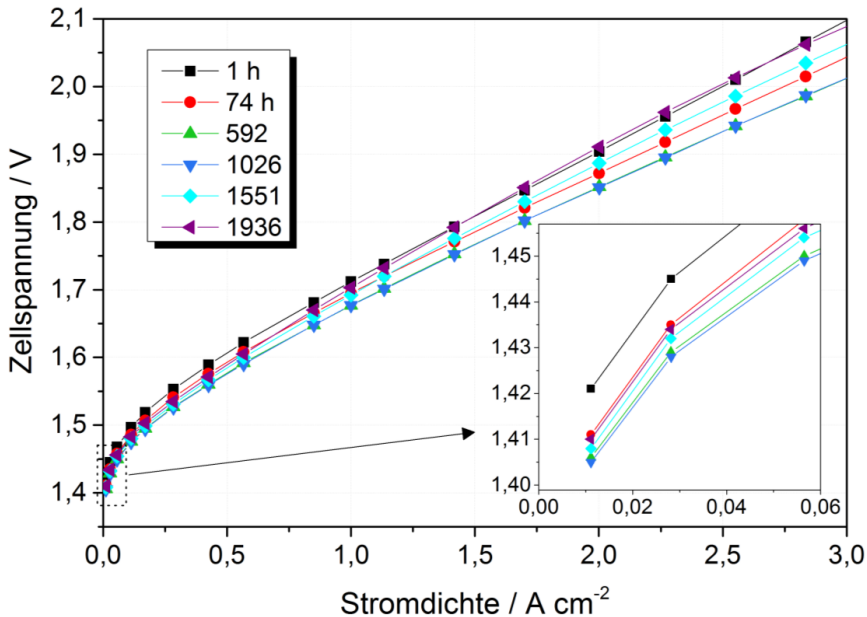


Abbildung 7.3: Polarisationskurve der Zelle 1 im Zeitverlauf.

Die Polarisationskurven zeigen alle eine ähnliche Steigung und kein Abknicken der Spannung bei hohen Stromdichten (im Gegensatz zu Zelle B aus Abschnitt 6.2.3). Analog zu Abschnitt 6.2 werden nun die Zellspannungen bei sowohl niedrigen, als auch bei hohen Stromdichten für die Interpretation des Zellverhaltens herangezogen: Die Zellspannung bei der niedrigsten Stromdichte ($0,011 \text{ mA cm}^{-2}$) wird als $U_{j0,01}$ bezeichnet. Da die Zelltemperatur im Testzeitraum konstant bei $80 \pm 1^\circ \text{C}$ lag, kann eine Veränderung von $U_{j0,01}$, analog zur Modellierung der Polarisationskurven in Abschnitt 6.2, auf eine veränderte Austauschstromdichte in den Elektroden-schichten zurückgeführt werden. Die getrennte Betrachtung der beiden Größen $U_{j0,01}$ und U_{j2} ermöglicht somit die Identifikation unterschiedlicher Beiträge zur Alterung. $U_{j0,01}$ und U_{j2} sind analog zu denen in Kapitel 6 gewählt und sind in Abbildung 7.4 in den Langzeitverlauf der Zellspannung aus Abbildung 7.1 eingetragen.

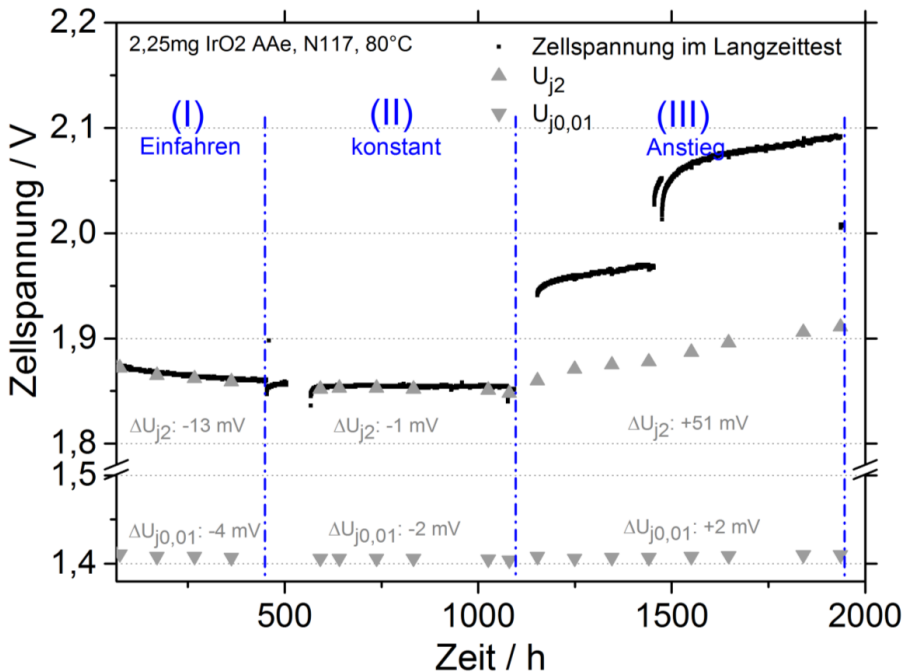


Abbildung 7.4: Zellspannung im Langzeitverlauf sowie die Zellspannungen $U_{j0,01}$ und U_{j2} aus den Polarisationskurven.

Die Größe $U_{j0,01}$ weist im gesamten Testverlauf geringere Veränderungen auf als U_{j2} . In Bereich (I) können von den 13 mV abnehmender Zellspannung etwa 4 mV den Elektroden-schichten zugeordnet werden. Dieser Anteil entspricht 31 %. In Bereich (II) sind beide Größen nahezu unverändert. Der starke Anstieg von U_{j2} in Bereich (III) in Höhe von 51 mV ist bei niedrigen Stromdichten nicht erkennbar ($\Delta U_{j0,01} = 2$ mV). Der Zellspannungsanstieg in Bereich (III) kann damit nicht mit der Austauschstromdichte zusammenhängen, sondern muss mit stromabhängigen Spannungsbeiträgen assoziiert werden. Diese können beispielsweise eine Veränderung des ohmschen Widerstands oder eines Massentransportphänomens sein. Aus den Zellspannungen $U_{j0,01}$ und U_{j2} ist nun folgendes bekannt:

- Bereich I: Die Veränderung der Austauschstromdichte der Elektroden-schichten ist für 31 % der Zellspannungsverbesserung verantwortlich.
- Bereich II: Die Veränderung der Austauschstromdichte ist nicht signifikant.
- Bereich III: Die Veränderung der Austauschstromdichte ist nicht signifikant. Der Anstieg von U_{j2} resultiert aus stromabhängigen Spannungsbeiträgen. Diese können aus massentransport- oder ohmschen Widerständen resultieren. Der Anstieg des ohmschen Widerstandes der Messzelle wurde hier bereits identifiziert.

Um die stromdichteabhängigen Beiträge weiter zu untersuchen, sollen die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie herangezogen werden. Abbildung 7.5 zeigt die Spektren der

Impedanzmessungen bei drei verschiedenen Stromdichten im Zeitverlauf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit weisen die Achsen für jede Stromdichte eine eigene Skalierung auf.

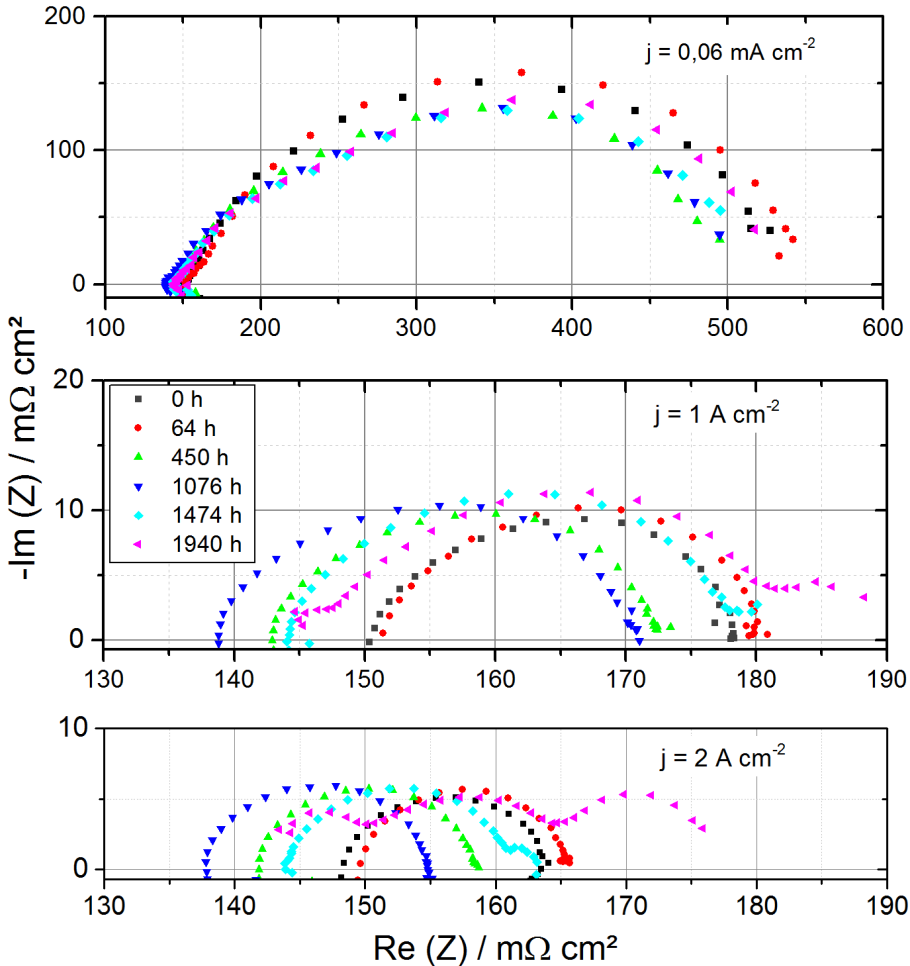


Abbildung 7.5: Impedanzspektren zwischen 0 und 1940 h bei niedriger ($0,06 \text{ mA cm}^{-2}$), mittlerer (1 A cm^{-2}) und hoher Stromdichte (2 A cm^{-2}).

Anhand des Verlaufs von Imaginär- und Realteil der Impedanz sind bereits ohne eine Auswertung mittels Ersatzschaltbild einige Informationen über die Zelle ableitbar:

- Niedrige Stromdichte: Alle Impedanzspektren bei $0,06 \text{ A cm}^{-2}$ bestehen aus einem großen Halbkreis, der im hochfrequenten Teil etwas gestaucht ist. Bei dieser Stauchung könnte es sich um einen zweiten, hochfrequenten Halbkreis handeln, der dem ersten überlagert ist.
- Mittlere Stromdichte: Die Impedanzspektren bei 1 A cm^{-2} bestehen ebenfalls aus einem Halbkreis, der zwischen 0 und 1076 h (Bereiche 0, I und II) zu kleineren

ohmschen Zellwiderständen wandert. Zwischen 1076 h und 1940 h (Bereich III) verschiebt der Halbkreis wieder zu höheren ohmschen Zellwiderständen. Im niederfrequenten Teil des Halbkreises (rechter Ast) tritt ab 1480 h ein zusätzlicher Halbkreis auf, sodass das Spektrum die Realachse nicht mehr schneidet.

- Hohe Stromdichte: Zwischen 0 und 1076 h (Bereiche 0, I und II) bestehen die Impedanzspektren bei 2 A cm^{-2} , ebenso wie diejenigen bei 1 A cm^{-2} , aus einem deformierten Halbkreis, der sich mit zunehmender Laufzeit zu kleineren Zellwiderständen verschiebt. Ab 1480 h (Bereich III) bildet sich im niederfrequenten Teil ebenfalls ein zusätzlicher Halbkreis aus, der bei 1920 h deutlich ausgeprägt ist. Zusätzlich wird auch im hochfrequenten Teil ein separater Halbkreis erkennbar.

Die Spektren weisen daher sowohl eine zeitliche, als auch eine stromdichteabhängige Veränderung auf. Die zeitliche Betrachtung ergibt zunächst eine Verringerung und anschließend einen erneuten Anstieg des ohmschen Widerstands sowie einen zusätzlichen Halbkreis ab 1480 h. Die stromdichteabhängige Betrachtung zeigt, dass dieser zusätzliche Halbkreis bei höheren Stromdichten stärker ausgeprägt ist. Für die quantitative Auswertung der Impedanzspektren muss ein Ersatzschaltbild (ESB) verwendet werden, das an das gemessene Spektrum angepasst ist. Für die Impedanzspektren bei $0,06 \text{ A cm}^{-2}$ wurde daher das ESB1 mit zwei Halbkreisen verwendet. Für die Spektren ab 1480 h bei 1 und 2 A cm^{-2} wurde ESB2 verwendet (Abbildung 7.6).

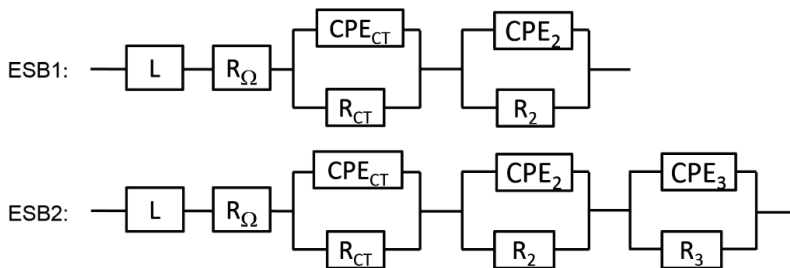


Abbildung 7.6: Ersatzschaltbilder (ESBs) für den Fit der Impedanzdaten.

Das Element $R_{CT}CPE_{CT}$ beschreibt gemäß Abschnitt 3.3 die Durchtrittsreaktionen an den Elektroden (CT, Ladungsdurchtritt, engl. *charge transfer*). Das Element R_2CPE_2 repräsentiert die Eigenschaften der Oxidschicht und das Element R_3CPE_3 repräsentiert den zusätzlichen niederfrequenten Halbkreis. Die Fitergebnisse aus der Anpassung der Ersatzschaltbilder an die experimentellen Daten sind für die Stromdichte von 2 A cm^{-2} in Tabelle 7.1 gezeigt. Hierbei soll insbesondere auf den ohmschen Zellwiderstand R_Ω , auf den Durchtrittswiderstand R_{CT} und auf den zusätzlichen Halbkreis eingegangen werden. Als Fitergebnis für die CPE-Elemente werden in Tabelle 7.1 jeweils die Kapazität C angegeben, die daraus hervorgehen.

Tabelle 7.1: Anpassung der verwendeten Ersatzschaltbilder an die Impedanzspektren.

| Laufzeit in h | R_{Ω} in $m\Omega \cdot cm^2$ | R_{CT} in $m\Omega \cdot cm^2$ | C_{DL} in $mF \cdot cm^{-2}$ | R_3 in $m\Omega \cdot cm^2$ | C_3 in $mF \cdot cm^{-2}$ |
|--|---|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Niedrige Stromdichte: $0,06 \text{ A cm}^{-2}$ | | | | | |
| 0 | 152,29 ($\pm 2,47$) | 233,91 ($\pm 22,38$) | 72,96 ($\pm 3,86$) | | |
| 64 | 153,59 ($\pm 2,18$) | 268,30 ($\pm 11,24$) | 39,93 ($\pm 3,65$) | | |
| 453 | 145,88 ($\pm 1,56$) | 188,22 ($\pm 3,67$) | 69,33 ($\pm 2,77$) | | |
| 1076 | 140,24 ($\pm 2,36$) | 178,52 ($\pm 15,69$) | 64,80 ($\pm 3,91$) | | |
| 1474 | 144,07 ($\pm 2,77$) | 174,42 ($\pm 30,26$) | 62,59 ($\pm 2,95$) | | |
| 1940 | 145,64 ($\pm 2,32$) | 177,99 ($\pm 24,05$) | 62,07 ($\pm 3,02$) | | |
| Mittlere Stromdichte: 1 A cm^{-2} | | | | | |
| 0 | 150,49 ($\pm 1,79$) | 28,82 ($\pm 0,12$) | 63,37 ($\pm 1,56$) | | |
| 64 | 151,33 ($\pm 1,32$) | 29,31 ($\pm 0,13$) | 49,29 ($\pm 0,78$) | | |
| 453 | 143,34 ($\pm 1,75$) | 30,27 ($\pm 0,08$) | 62,24 ($\pm 5,76$) | | |
| 1076 | 138,54 ($\pm 4,96$) | 32,10 ($\pm 0,06$) | 65,64 ($\pm 6,16$) | | |
| 1474 | 144,48 ($\pm 2,86$) | 35,39 ($\pm 0,13$) | 65,47 ($\pm 7,99$) | nicht signifikant | |
| 1940 | 146,39 ($\pm 2,35$) | 35,16 ($\pm 0,13$) | 59,97 ($\pm 4,01$) | 6,9 ($\pm 12,3$) | 25.617 (± 24.739) |
| Hohe Stromdichte: 2 A cm^{-2} | | | | | |
| 0 | 147,77 ($\pm 0,62$) | 16,87 ($\pm 1,59$) | 56,0 | - | |
| 64 | 148,21 ($\pm 0,38$) | 18,13 ($\pm 0,82$) | 49,7 | - | |
| 453 | 140,75 ($\pm 1,14$) | 18,75 ($\pm 0,58$) | 55,5 | - | |
| 1076 | 138,07 ($\pm 1,03$) | 17,56 ($\pm 0,60$) | 92,2 | - | |
| 1474 | 144,33 ($\pm 0,20$) | 17,26 ($\pm 0,33$) | 89,6 | 2,43 ($\pm 1,03$) | 37.273 |
| 1940 | 144,88 ($\pm 0,51$) | 15,95 ($\pm 0,67$) | 87,2 | 9,31 ($\pm 1,83$) | 20.663 |

Zwischen 0 und 1076 h nimmt der ohmsche Zellwiderstand bei allen drei Stromdichten ab. Anschließend steigt er bis 1940 h wieder auf Werte von etwa $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ unter dem Ursprungswert an. Der Durchtrittswiderstand nimmt mit zunehmender Stromdichte ab. Bei $0,06 \text{ A cm}^{-2}$ fällt R_{CT} zwischen 0 und 453 h von 234 auf $188 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ab und bleibt anschließend bis 1940 h innerhalb der Fitgenauigkeit konstant. Bei 1 A cm^{-2} steigt R_{CT} kontinuierlich von 28,8 auf $35,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ an und verändern sich bei 2 A cm^{-2} innerhalb der Fitgenauigkeit nicht. Der zusätzliche, niederfrequente Halbkreis tritt nur nach längeren Laufzeiten ($> 1000 \text{ h}$) und nur bei mittleren und hohen Stromdichten auf. Er weist sehr hohe Kapazitäten von größer als $20.000 \text{ mF cm}^{-2}$ auf. Die Fitergebnisse dieses zusätzlichen Halbkreises sind jedoch stark fehlerbehaftet, weil die Punkte nicht sehr genau auf einem Halbkreis liegen. Aus den drei ermittelten Größen ohmscher Widerstand, Durchtrittswiderstand und den Eigenschaften des zusätzlichen Halbkreises können Rückschlüsse auf die Ursache der Zellspannungsveränderung in den drei Bereichen (I), (II) und (III) gezogen werden.

Zunächst wird der zusätzliche Halbkreis analysiert, um seinen Ursprung zu verstehen. Über den zusätzlichen Halbkreis sind die folgenden drei Informationen bekannt: i) Er tritt bei höheren Stromdichten verstärkt auf, ii) er tritt bei niedrigen Frequenzen auf und iii) er weist hohe Kapazitäten auf. Alle drei Beobachtungen weisen darauf hin, dass es sich bei diesem Halbkreis weder um eine Durchtrittsreaktion, noch um eine Doppelschicht- oder Pseudokapazität handeln kann. In der PEM-Brennstoffzelle werden niederfrequente Halbkreise mit hohen Kapazitäten durch Diffusionsphänomene erklärt. Dieser Erklärungsansatz soll auch hier verwendet werden. Im Bereich (III) tritt somit eine Massentransportlimitierung in der Zelle auf und leistet einen Beitrag zur Zellspannungserhöhung. Dieser Beitrag wird gemäß Abbildung 4.7 ermittelt. Das Phänomen tritt bei der niedrigen Stromdichte von $0,01 \text{ A cm}^{-2}$ nicht auf, wird jedoch bei Stromdichten von 1 und 2 A cm^{-2} beobachtet. Es wird daher angenommen, dass sich die Transportlimitierung nur zwischen 1 und 2 A cm^{-2} ($\Delta j = 1 \text{ A cm}^{-2}$) auf die Zellspannung auswirkt. Der ermittelte Wert ist tendenziell zu niedrig, da die Diffusionshemmung bereits bei Stromdichten von $< 1 \text{ A cm}^{-2}$ einsetzen könnte, für die jedoch keine Impedanzdaten vorliegen.

- Erkenntnis: Der zusätzliche Halbkreis wird durch eine Massentransportlimitierung hervorgerufen. Für seinen Beitrag zur Zellspannung kann eine Untergrenze angegeben werden.

Der Beitrag des Durchtrittswiderstandes auf die Zellspannung bei 2 A cm^{-2} wird ebenfalls nach Abbildung 4.7 in Abschnitt 4.2.7 durchgeführt. Hierfür stehen Durchtrittswiderstände bei drei Stromdichten zur Verfügung. Bei $0,06 \text{ A cm}^{-2}$ weisen die R_{CT} jedoch hohe Fitfehler auf, weswegen diese nicht in der Auswertung berücksichtigt wurden. Die veränderten Durchtrittswiderstände leisten damit in Bereich (III) einen Beitrag von $3,0 \pm 1,5 \text{ mV}$ zur Zellspannungserhöhung. Für die Bereiche (I) und (II) kann im Rahmen der Messgenauigkeit kein Beitrag angegeben werden. Die Auswirkung des veränderten ohmschen Widerstandes auf die Zellspannung wird analog zu Kapitel 6 nach Gleichung 4.1 ermittelt. Diese wird im Folgenden zusammen mit der Veränderung des Diffusionsphänomens am Verlauf der Zellspannung gespiegelt, um deren Veränderung aufklären zu können. Dieser Vergleich wird zunächst für die Bereiche (I) und (II) in Abbildung 7.7 durchgeführt und anschließend für den Bereich (III) in Abbildung 7.8. Für die Bereiche (I) und (II) ist in Schwarz der bereits aus Abbildung 7.1 bekannte Verlauf der Zellspannung gezeigt. In Magenta ist der gesamte ohmsche Spannungsabfall U_{Ω} auf der rechten Ordinate dargestellt, der aus dem ohmschen Zellwiderstand der Impedanzmessungen berechnet wurde.

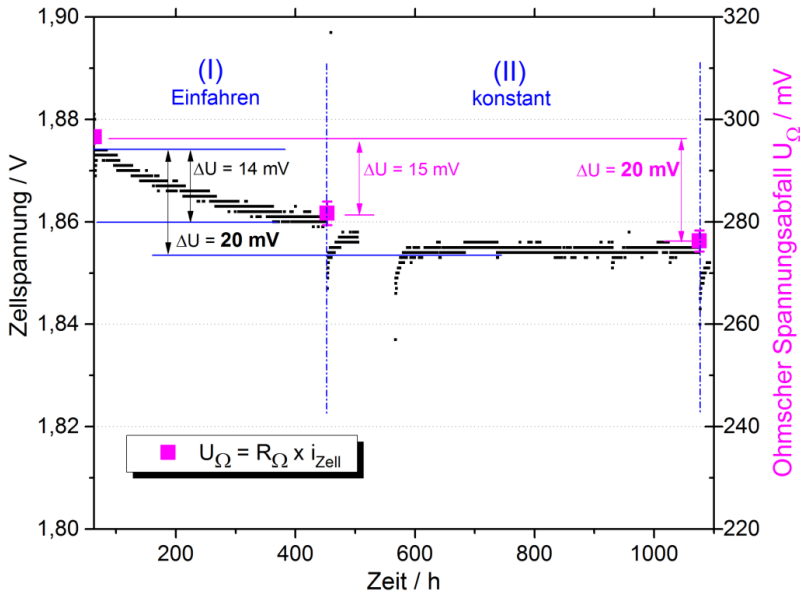


Abbildung 7.7: Verlauf der Zellspannung und des ohmschen Spannungsabfalls in den Bereichen (I) und (II).

Aus dem Vergleich der Zellspannung mit dem ohmschen Spannungsbeitrag ist erkennbar, dass die Verbesserung der Zellspannung in Bereich (I) in Höhe von 14 mV vollständig durch die Verbesserung des ohmschen Zellwiderstands in diesem Bereich erklärt werden kann (15 mV). Die Verbesserung des ohmschen Spannungsabfalls kann weiterhin auch die verbesserte Zellspannung bis zum Ende des zweiten Bereichs (II) erklären. Innerhalb der beiden Bereiche (I) und (II) sinken sowohl der Spannungsabfall am ohmschen Zellwiderstand, als auch die Zellspannung um 20 mV.

Als mögliche Ursachen der Veränderung von ohmschen Widerständen in der Elektrolysezelle sind aus Abschnitt 6.2.1 bereits zwei Phänomene bekannt. Es wurde dort bei Verwendung von beschichteten Sinterkörpern in Abbildung 6.7 festgestellt, dass erstens der ohmsche Zellwiderstand der CCM innerhalb der ersten 332 h um $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ abfällt. Als Grund hierfür wurde die Verbesserung des Kontaktwiderstandes zwischen der CCM und den Stromkollektoren genannt, die durch eine Verformung der CCM bedingt ist. Weiterhin wurde durch eine Leermessung festgestellt, dass der elektrische Widerstand des beschichteten Sinterkörpers während der 380 h nicht ansteigt. Diese Abnahme des ohmschen Zellwiderstandes stimmt gut mit der hier in Bereich (I) beobachteten Abnahme des Widerstandes um $7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und in Bereich (II) um weitere $3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ überein. Auch diese CCM weist in einer Querschnittsaufnahme im Aktivbereich eine sehr wellige Oberfläche auf und im Dichtungsbereich eine glatte (s. Abbildung 13.6 im Anhang). Deshalb kann der Abfall des ohmschen Widerstandes in Bereich (I) und (II) durch eine Veränderung der CCM erklärt werden. Die Leermessung zeigt zwar, dass nach 1940 h eine Verschlechterung der Messzelle um $12,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$

stattgefunden hat, es ist jedoch unbekannt, wann sich diese Veränderung einstellt. Eine Veränderung der Messzelle wird in den Bereichen (I) und (II) jedoch ausgeschlossen, da die Zellspannungen in Bereich (II) stabil sind und erst bei Erhöhung der Stromdichte in Bereich (III) mit $63 \mu\text{V h}^{-1}$ steigen. Gleichzeitig ist für eine identische Messzelle mit beschichtetem Sinterkörper bekannt, dass die Leermessung nach 380 h keine Verschlechterung der Messzelle ergibt (Abbildung 6.8).

Zusammenfassend aus allen bisherigen Informationen ist über die Bereiche (I) und (II) nun bekannt:

- Bereich I: Die Abnahme der Zellspannung bei konstantem Strom kann komplett durch die Abnahme des ohmschen Widerstandes erklärt werden. Diese ist durch die Anpassung der CCM an die Stromkollektoren bedingt. Die Größe $U_{j,0,1}$ ist für eine Erniedrigung der Zellspannung von 4 mV verantwortlich und verändert sich daher nur gering. Die Durchtrittswiderstände zeigen keine signifikante Veränderung.
- Bereich II: Die zu Beginn des Bereichs (II) nochmals reduzierte Zellspannung kann durch eine Abnahme des ohmschen Widerstandes erklärt werden. Die Elektrodenkinetik verändert sich in diesem Bereich nicht signifikant.

In Abbildung 7.8 ist der Verlauf des ohmschen Spannungsbeitrags und des Diffusionswiderstandes am Verlauf der Zellspannung gespiegelt. Für beide Phänomene ist dabei die ermittelte Auswirkung auf die Zellspannung angegeben. Wie in Abbildung 7.1 bereits beschrieben, wird der Leistungszustand der Zelle in Bereich (III) über die Angabe der Zellspannung bei der Referenzstromdichte von 2 A cm^{-2} angegeben (U_{j2}), die in grau dargestellt ist. Der ohmsche Spannungsbeitrag ist in Magenta auf der ersten rechten Ordinate und der Diffusionswiderstand ist in Blau auf der zweiten rechten Ordinate dargestellt.

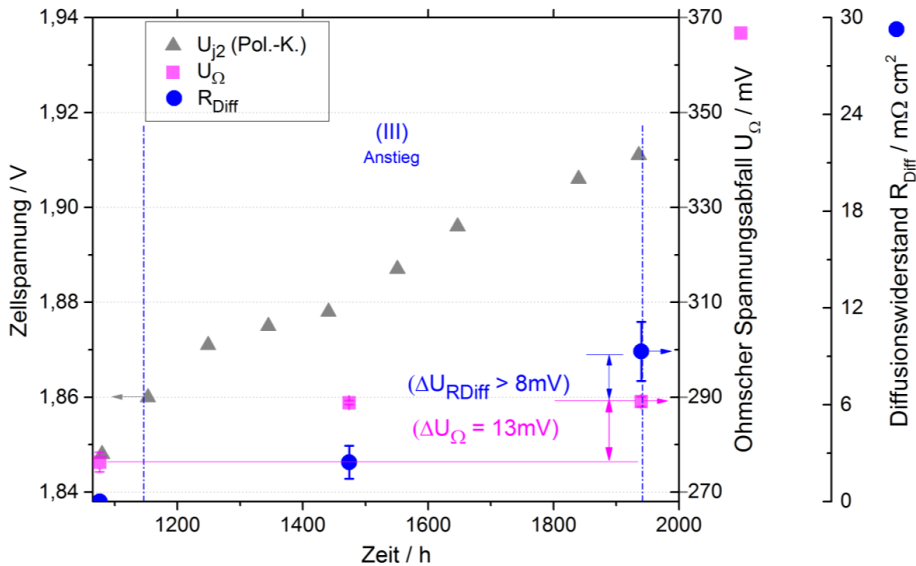


Abbildung 7.8: Zellspannungsverlauf in Bereich (III).

Die Zellspannung bei der Referenzstromdichte steigt bis zum Endzeitpunkt von 1936 h um 51 mV an. Im gleichen Zeitintervall steigt die Zellspannung während der Impedanzmessungen bei 2 A cm^{-2} jedoch nur um 30 mV an (wird später in Abbildung 7.10 diskutiert). Zwischen 1076 h und 1474 h steigt der ohmsche Zellwiderstand um ein Äquivalent von $12,8 \pm 2,0 \text{ mV}$ an und bleibt danach bis zum Endzeitpunkt bei 1940 h konstant. Der Widerstand des zusätzlich auftretenden Diffusionsterms, steigt im Zeitverlauf zwischen 1076 h und 1940 h an. Sein Einfluss auf die Zellspannung kann auf mindestens 8 mV angegeben werden. Auf Grundlage der durchgeführten Auswertung der Einzelelemente kann über die Entwicklung der Zellspannung im Bereich (III) folgendes ausgesagt werden:

- Die Zellspannung im Langzeittest steigt um 51 mV.
- Die Zellspannung während der Impedanzmessungen steigt nur um $30 \pm 1 \text{ mV}$.
- Der ohmsche Zellwiderstand trägt hierbei eine Zunahme um $12,8 \pm 2,0 \text{ mV}$ bei.
- Das auftretende Diffusionsphänomen erhöht die Zellspannung um mindestens 8 mV.
- Veränderungen der Austauschstromdichte tragen weniger als 2 mV zur Zellspannungserhöhung bei.

Um die Veränderung der CCM von denen der Messzelle trennen zu können, wurde die CCM vor und nach dem Langzeittest mit Kohlenstoffpapier als anodischer und kathodischer Stromkollektor in situ getestet und Impedanzspektren aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 7.9 gezeigt. In Schwarz dargestellt sind die Spektren der CCM, nachdem sie 2 h lang bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} konditioniert wurde. In Magenta dargestellt sind die Spektren, nach dem Langzeittest von etwa 2000 h. Die

Achsenskalierung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit unterschiedlich. Die CCM wurde im Zuge des Zellumbaus etwa 4 h lang in Wasser bei Raumtemperatur aufbewahrt.

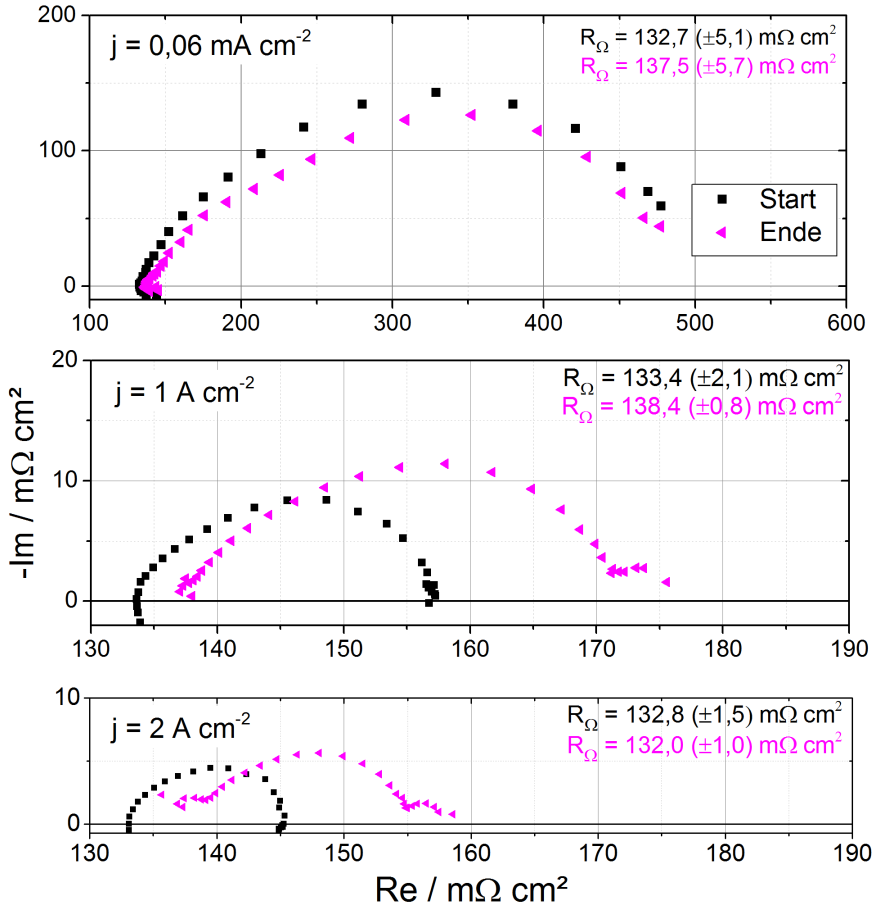


Abbildung 7.9: Impedanzspektren der Zelle mit Standardbeladung, aufgebaut mit Kohlenstoffpapier als Stromkollektoren vor und nach dem Langzeittest.

Die CCM war bei der „Start“-Messung nach der Konditionierzeit von 2 h noch nicht vollständig konditioniert. Die Spektren sollen daher qualitative Informationen zur Zellveränderung geben. Die Spektren weisen dieselben Merkmale auf wie diejenigen aus dem Langzeittest in Abbildung 7.5. Bei niedrigen Stromdichten ist auch hier der Halbkreis bei hohen Frequenzen deprimiert. Dieses Phänomen stammt daher nicht aus einer Veränderung des Sinterkörpers. Bei mittleren Stromdichten tritt im niederfrequenten Teil des Spektrums der zusätzliche Halbkreis auf, der auch bei hohen Stromdichten nach 2000 h beobachtet werden kann. Zusätzlich tritt bei der hohen Stromdichte von $2 A cm^{-2}$ auch im hochfrequenten Teil des Spektrums ein weiterer Halbkreis auf. Von besonderem Interesse ist der Diffusionshalbkreis bei niedrigen Frequenzen. Da die

Diffusionslimitierung auch ohne den Sinterkörper auftritt, muss ihr Ursprung durch die CCM verursacht sein. Eine mögliche Begründung für die Diffusionslimitierung könnte die auf der CCM haftende Platinschicht darstellen, die nach dem Ausbau des Sinterkörpers weiterhin auf der CCM vorhanden ist.

Nachfolgend werden die ermittelten Ursachen der Zellspannungsveränderung in Abbildung 7.10 zusammengefasst. Die Analyse der Zellspannung im Langzeittest wurde anhand der Polarisationskurven und der Impedanzspektroskopie durchgeführt. Da sich die Zellspannung im Laufe der 1940 h nicht monoton verändert, wurde die Gesamtlaufzeit bereits in Abbildung 7.4 in die Bereiche (I), (II) und (III) eingeteilt. Für jeden Bereich sind nun in Abbildung 7.10 in **Grau** die Veränderung von U_{j2} der Polarisationskurve dargestellt, die gut mit der Veränderung der Zellspannung im Langzeittest übereinstimmt. In **Blau** dargestellt ist die Zellspannung während der Impedanzmessung bei 2 A cm^{-2} . Veränderte Beiträge zur Zellspannung von R_{Ω} , R_{CT} und der Diffusionshemmung werden in **Grün** beziehungsweise in **Rot** dargestellt. Zusätzlich ist die Veränderung des Spannungsabfalls an der Messzelle und die Veränderung von $U_{j0,01}$ eingetragen.

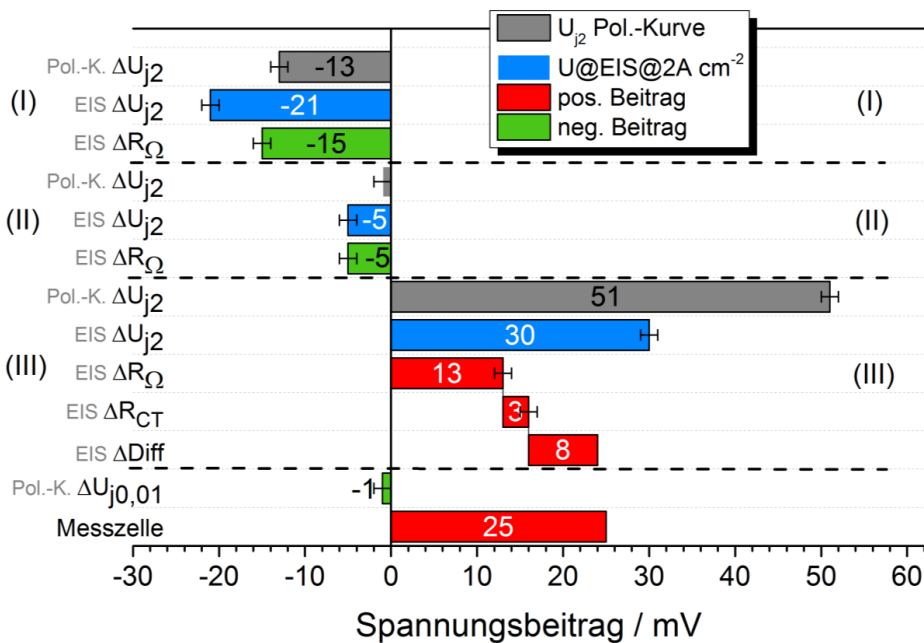


Abbildung 7.10: Aufteilung der Zellspannungsveränderung der Bereiche (I) bis (III). Die Auswirkung aller Spannungsbeiträge bezieht sich auf 2 A cm^{-2} .

Die Graphik zeigt dass in Bereich (I) beide Zellspannungen bei 2 A cm^{-2} abnehmen und diese Zellspannungsverbesserung durch eine Abnahme des ohmschen Widerstandes erklärt werden kann. Gemessen an der von der Impedanzmessung detektierten Zellspannungserniedrigung von 21 mV entspricht dies einem Anteil von 71 %. Die

Verbesserung des ohmschen Widerstandes kann durch die Formänderung der CCM erklärt werden. In Bereich (II) sind die Zellspannungen nahezu unverändert. Der ohmsche Zellwiderstand erklärt in diesem Bereich exakt die geringe Spannungsabnahme um 5 mV. In Bereich (III) steigt U_{j2} in der Polarisationskurve um 51 mV an, während U_{j2} bei der Impedanzmessung nur um 30 mV ansteigt. Die durch die Impedanzmessung detektierte Zellspannungserhöhung entspricht daher nicht der gesamten Zellalterung. Die Analyse der detektierten Zellspannungserhöhung liefert den ohmschen Widerstand und eine aufgetretene Diffusionslimitierung als größte Alterungsbeiträge (Zellspannungs-äquivalente von 13 und 8 mV). Die Veränderung des Durchtrittswiderstandes trägt hingegen nur mit 3 mV zur Zellspannungserhöhung bei. Damit können 24 mV von 30 mV der durch die Impedanzanlage detektierten Alterung erklärt werden, was einem Anteil von 80 % entspricht. Gemessen an der Alterung im Langzeittest entsprechen die erklärbaren 24 mV jedoch nur einem Anteil von 48 %. Die bereichsweise Analyse der Zellspannungsveränderung erklärt daher für die Bereiche (I) und (II) zwischen 71 % und 100 % der durch die Impedanzmessung und im Langzeittest beobachteten Zellspannungsveränderung, während sie die hohe Alterung in Bereich (III) nicht vollständig erklären kann. Ein Grund hierfür können die reversiblen Anteile des Zellspannungsanstiegs sein, die vor der Durchführung einer Impedanzmessung abgebaut werden. Die Größe $U_{j0,01}$ der Polarisationskurve verändert sich in den 1940 h im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Die neue Messmethodik zeigt eine Zunahme des Spannungsabfalls an der Messzelle um 25 mV. Diese wurde als ohmsch identifiziert und könnte daher für die in der Impedanz ermittelte Widerstandserhöhung verantwortlich sein.

7.1.2 Diskussion der Zellspannungsveränderung

Die in Abbildung 7.9 und Abbildung 7.10 vorgestellten Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass sich die CCM im Laufe der 2000 h nicht gravierend verschlechtert hat. Dies wird an drei Effekten festgemacht: i) Die Größe $U_{j0,01}$ ist über den gesamten Zeitraum nahezu konstant geblieben (vgl. Abbildung 7.4), ii) eine Veränderung der Durchtrittswiderstände ist nur für eine kleine Spannungsänderung von 3 mV verantwortlich und iii) die anfängliche Verbesserung der Zellspannung im Bereich (I) wird durch eine Erniedrigung des CCM-Widerstands begründet. Folgende Punkte sollen nachfolgend diskutiert werden, da sie bislang noch Widersprüche aufweisen: Die Zeitabhängigkeit des ohmschen Widerstands und die Diffusionslimitierung.

Zeitabhängigkeit des ohmschen Widerstands

Zwei Widersprüche bestehen bezüglich des Zeitverhaltens des ohmschen Widerstands: i) Die Leermessung zeigt einen Anstieg des ohmschen Spannungsabfalls über die Messzelle von 25 mV. Im Gegensatz zu diesem Anstieg ist der aus der Impedanz ermittelte ohmsche Widerstand jedoch während der Laufzeit um ein Äquivalent von 7 mV gefallen. ii) Es wurde angenommen, dass dieser Abfall des ohmschen Widerstands durch eine Formänderung der CCM erklärt werden kann (siehe auch Abschnitt 6.2.11).

Nach Testende zeigt die CCM in der Testzelle jedoch bei der Charakterisierung mit Kohlepapier einen nahezu unveränderten ohmschen Widerstand im Vergleich zur Startmessung.

Eine mögliche Begründung dafür, dass die CCM bei der abschließenden Charakterisierung mit Kohlepapier keine Veränderung des Zellwiderstandes zeigt, kann sein, dass die CCM vor dem erneuten Zusammenbau bei 1950 h für insgesamt 4 h in Wasser ausgelagert wurde. Sie ist dadurch gequollen und hat somit ihre Form frei geändert. Bei dem anschließenden Zusammenbau mit Kohlenstoffpapier passt die im Langzeittest ausgebildete wellige Oberfläche deswegen nicht mehr zu den neuen Stromkollektoren. Der Zellwiderstand kann damit wieder die ursprünglichen Werte aufweisen, denn weder bei der Start- noch bei der Endmessung stimmt die Elektrodenwelligkeit mit derjenigen der Stromkollektoren überein. Der Widerspruch in i) besteht darin, dass über die gesamte Laufzeit der ohmsche Widerstand der Messzelle um $12 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ansteigt während der ohmsche Zellwiderstand im gleichen Zeitraum um $3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ abfällt. Es besteht somit eine Diskrepanz von $15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Es muss jedoch beachtet werden, dass bei der Impedanzmessung die Summe aller ohmschen Widerstände in der Zelle gemessen wird. Diese Diskrepanz kann erklärt werden, wenn postuliert wird, dass der CCM-Widerstand über die gesamte Laufzeit zusätzlich um eben diese $15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ fällt. Diese These wird unterstützt durch die Beobachtung, dass die Zelle zu Testbeginn aufgrund der Wasserunterversorgung unzureichend befeuchtet war. Da hierfür im Rahmen der Arbeit keine weiteren Untersuchungen angestellt werden konnten, kann die These des zusätzlichen Abfalls des CCM-Widerstands nicht bestätigt werden.

Diffusionslimitierung

Die Diffusionslimitierung kann aus den Impedanzspektren an dem niederfrequenten Halbkreis mit hohen Kapazitäten erkannt werden. Eine mögliche Ursache für die Erklärung der Diffusionslimitierung ist die abgelöste Platinschicht des Sinterkörpers. Diese könnte die Zellspannung auf zweierlei Arten beeinflussen. Zum einen korrodiert der Sinterkörper an den Stellen der fehlenden Beschichtung und erhöht durch Passivierung den Kontaktwiderstand. Zum anderen könnte die feste Haftung der Platinschicht an der Elektrodenoberfläche den Transport von Wasser und Sauerstoff an der Anode erschweren, was einem Diffusionsproblem entsprechen würde. Die Tatsache, dass in der Polarisationskurve keine Diffusionslimitierung erkennbar ist, zeigt, dass dieser Effekt jedoch nur gering ausgeprägt ist. Er wurde in Abbildung 7.8 auf 8 mV berechnet.

Die stabilen Zellspannungen über 572 h stellen eine deutliche Verbesserung zu Kapitel 6 dar, wo beim gleichen Stromprofil, jedoch ohne beschichteten Sinterkörper, eine mittlere Alterungsrate von $196 \mu\text{V h}^{-1}$ ermittelt wurde. Nachfolgend wird die Alterung für den verbesserten Aufbau bei dynamischem Betrieb untersucht und daran die Unterschiede zum konstanten Betrieb diskutiert.

7.1.3 Vergleich von stationärem und dynamischem Betrieb

Beim Vergleich der Zellalterung unter verschiedenen Stromdichteprofilen in Kapitel 6 traten die höchsten Alterungsraten beim konstanten Betrieb mit 2 A cm^{-2} auf. Die zweithöchste Alterungsrate zeigte das Profil mit einem dynamischem Wechsel zwischen 2 und 1 A cm^{-2} in Intervallen von je 6 h. In Abschnitt 7.1 wurde bereits die Langzeitstabilität einer CCM mit Standardbeladung und beschichtetem Sinterkörper beim konstanten Betrieb mit 2 A cm^{-2} , sowie mit 2,5 und mit 3 A cm^{-2} analysiert. Für eine CCM aus derselben Charge und identischem Zellaufbau wird nun die Langzeitstabilität beim Betrieb mit dem entsprechenden dynamischen Stromdichteprofil in Abbildung 7.11 vorgestellt. Die Zelle wurde mit 2 und 1 A cm^{-2} , sowie 2,5 und 1 und außerdem 3 und 1 A cm^{-2} in Intervallen von jeweils 6 h betrieben. Die Legende entspricht derjenigen von Abbildung 7.4. Zusätzlich sind die Einzelpotentiale der anodischen (rot) und der kathodischen Bipolarplatte (grün) eingetragen.

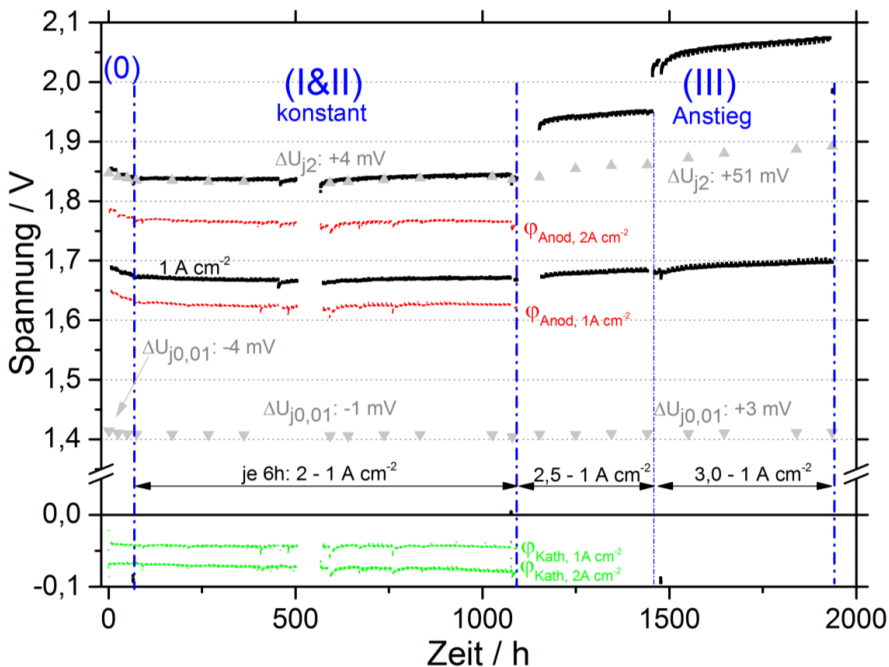


Abbildung 7.11: CCM mit Standardbeladung, dynamisch betrieben mit 2 und 1 A cm^{-2} , Wechsel alle 6 h.

Die konstant und die dynamisch betriebene Zelle sind parallel gelaufen und weisen daher beide einen Ausfall des Datenloggers zwischen 504 und 567 h auf. Es ist erkennbar, dass der Zellspannungsverlauf viele Gemeinsamkeiten zu demjenigen bei konstantem Betrieb in Abbildung 7.4 aufzeigt. Diese Gemeinsamkeiten sind:

- Abfall der Zellspannung zu Beginn des Tests: Im Bereich (0) fallen bei beiden Stromprofilen die Zellspannungen zunächst ab. Dieser Abfall erstreckt sich bei der konstant betriebenen Zelle weiter in den Bereich (I) hinein. Bei der dynamisch betriebenen Zelle lag keine Unterbrechung der Wasserversorgung vor und die Abnahme der Spannung ist mit Ende des Bereichs (0) beendet.
- Konstante Zellspannungen in Bereichen (I) oder (II): Die Zellspannungen weisen jeweils ein Intervall konstanter Zellspannung auf. Bei der dynamisch betriebenen Zelle steigt die Zellspannung in Bereich (I) und (II) geringfügig um 6 mV an.
- Starker Anstieg der Zellspannung (U_{12}) bei Betrieb mit erhöhter Stromdichte: Beide Zellen zeigen in diesem Betriebsmodus einen starken Anstieg um 51 mV (Abbildung 7.1 und Abbildung 7.11).
- Minimale Änderung von $U_{0,01}$: Diese Größe nimmt in beiden Fällen in den Bereichen (0) oder (I) um etwa 4 mV ab, bleibt anschließend nahezu konstant und steigt in Bereich (III) geringfügig an (um 2 beziehungsweise 3 mV).
- Der Spannungsabfall über der Messzelle steigt im Laufe der 1940 h an. (Hier um 14 mV, in Abbildung 7.4 um 25 mV).
- Nach dem Ausbau wurde beobachtet, dass sich Teile der Platinbeschichtung vom Sinterkörper auf die CCM übertragen hatten.

Es konnte gezeigt werden, dass der Unterschied in der Zellspannungserhöhung zwischen einem Betrieb mit konstantem und dynamischem Stromdichteprofil bei Verwendung von platinbeschichteten Sinterkörpern sehr gering ist. Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob sich die Alterungsraten zwischen dem hier getesteten dynamischen und dem konstanten Stromprofil signifikant unterscheiden, müssen deutlich längere Testintervalle und mehr Wiederholungsmessungen durchgeführt werden. Dies war im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit nicht möglich.

7.1.4 Zwischendiskussion

Die Langzeitstabilität von Elektrolysezellen mit Standardanodenbelastung wurde mit konstanten und dynamischen Stromdichteprofilen untersucht. Zwei CCMs mit Standardanodenbelastung wurden hierfür über einen Zeitraum von 1940 h betrieben. Die Zellspannungen beider Zellen werden zunächst besser, bleiben danach über einen Zeitraum von 572 h beziehungsweise 422 h konstant und steigen anschließend bei erhöhter Stromdichte zeitlich an. Der Testzeitraum wurde daher phänomenologisch in die vier Bereiche (0), (I), (II) und (III) eingeteilt. Exemplarisch wurde die Zelle mit konstantem Stromdichteprofil analysiert. Durch die Impedanzmessungen und die zusätzliche Messmethodik kann ein Teil der auftretenden Zellspannungsveränderung zugeordnet und quantifiziert werden. Für den restlichen Teil ist bekannt, warum er mit den vorliegenden Methoden nicht erklärt werden kann. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1. In Bereich (I) führt ein reduzierter ohmscher Zellwiderstand zu einer Abnahme der Zellspannung von 15 mV auf 1,860 V und erklärt damit vollständig den Abfall der Zellspannung in Höhe von 14 mV. In Bereich (II) ist die Zellspannung konstant bei

1,855 V und der ohmsche Widerstand fällt nur geringfügig um ein Spannungsäquivalent von 5 mV. Die Elektrodenkinetik ist in beiden Bereichen unverändert. Beim Betrieb mit erhöhten Stromdichten (Bereich III) steigt die Zellspannung aufgrund eines ansteigenden ohmschen Widerstandes und einer Diffusionslimitierung mit $63 \mu\text{V h}^{-1}$ an.

2. Hauptursachen für die Alterung in Bereich (III) sind ein ansteigender ohmscher Zellwiderstand und eine auftretende Diffusionslimitierung. Beide Ursachen können mit der beobachteten Ablösung der Platinschicht vom Sinterkörper erklärt werden. Hierdurch nimmt der Kontaktwiderstand zu, was am Spannungsabfall über die Messzelle bestätigt wird. Die Platinschicht haftet teilweise an der CCM und kann hierdurch die Diffusionslimitierung auslösen. Die Zelleistung bei niedrigen Stromdichten verändert sich dabei nicht. Diese Stromabhängigkeit spricht weiterhin für eine Diffusionslimitierung. Der abnehmende Teil des ohmschen Widerstandes wird analog zu Abschnitt 6.2.1 mit der geometrischen Anpassung der CCM-Oberfläche an die Stromkollektoren erklärt.
3. Mithilfe der Impedanz können 80 % der durch die Impedanzmessung detektierten Alterung erklärt werden. Bei Impedanzmessungen werden jedoch nur 59 % der Zellalterung detektiert, die im Langzeittest auftritt. Insgesamt können daher durch Impedanzmessungen nur 48 % der Zellalterung im Langzeittest erklärt werden.

Durch die Beschichtung von Sinterkörpern mit dem hier verwendeten Vorgehen und den am IEK-3 hergestellten CCM wurde eine stabile Zellspannung beim Betrieb mit 2 A cm^{-2} über einen Zeitraum von 572 h demonstriert. Der Zellaufbau ermöglicht damit die Untersuchung der Langzeitstabilität von CCMs mit reduzierter Anodenbeladung.

7.2 Anoden mit reduzierter Katalysatorbeladung

Zur Reduktion des Iridiumgehaltes in der PEM-Elektrolyse werden in dieser Arbeit zwei Ansätze verfolgt. Im ersten Ansatz wurde in Kapitel 5 der Anteil an Iridium im Katalysatorsystem reduziert und für Stromdichten bis $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ bessere Zelleistungen erhalten. In dem hier vorliegenden Abschnitt wird nun im zweiten Ansatz die Katalysatorbeladung der Anode mit Benchmarkkatalysator reduziert. Der verbesserte Zellaufbau mit beschichteten Sinterkörpern hat in Abschnitt 7.1 gezeigt, dass CCMs mit Standardanodenbeladung über eine Dauer von 572 h bei 2 A cm^{-2} ohne Alterung betrieben werden können. Durch den Einsatz von Leermessungen und den zusätzlichen Aufbau mit Kohlenstoffpapier als Anodenkatalysator können zudem die Alterungsbeiträge der Messzelle von denjenigen der CCM unterschieden werden. Im hier vorliegenden Abschnitt werden nun für Zellen mit reduzierter Anodenbeladung zunächst die Zelleistung und anschließend die Langzeitstabilität vorgestellt.

7.2.1 Zelleistung unter reduzierter Anodenbeladung

Die Beladung wurde ausgehend von der Standardbeladung mit $2,25 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe) auf $0,6$ und auf $0,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe) reduziert. Die Polarisationskurven der drei Beladungen sind in Abbildung 7.12 dargestellt.

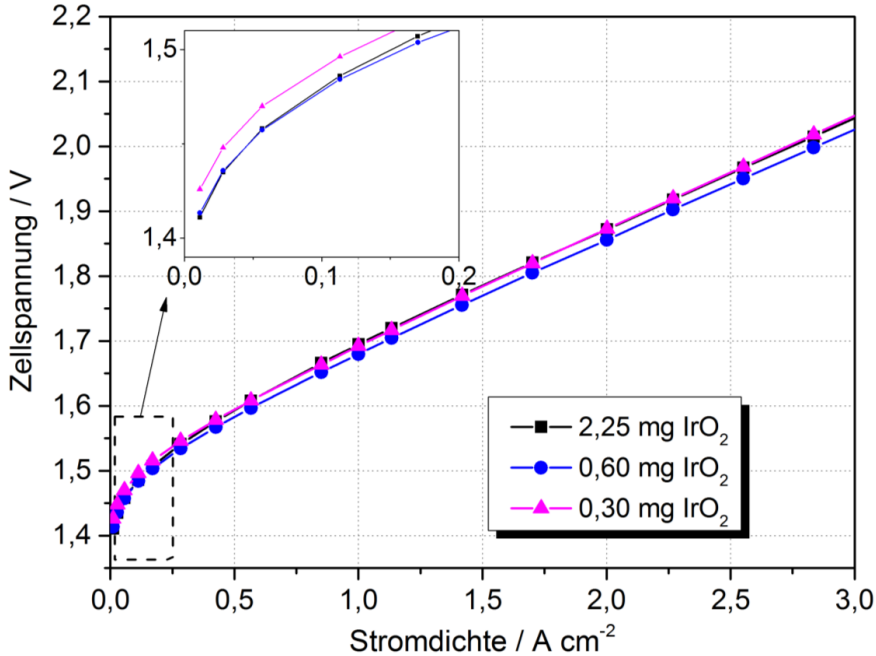


Abbildung 7.12: Polarisationskurven von Zellen mit den Anodenbeladungen $2,25 - 0,6 - 0,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe).

Ein Vergleich der Polarisationskurven der drei unterschiedlichen Beladungen in Abbildung 7.12 zeigt, dass alle drei Beladungen nach der Einfahrdauer von 74 h eine vergleichbare Polarisationskurve aufweisen. Bei 2 A cm^{-2} weisen die CCMs mit den Anodenbeladungen $2,25 \text{ mg cm}^{-2}$ und $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ jeweils eine Spannung von $1,872 \text{ V}$ auf und die CCM mit $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ Anodenbeladung eine Zellspannung von $1,856 \text{ V}$ auf. Die niedrigste Stromdichte $U_{j0,01}$ steigt mit abnehmender Beladung um insgesamt 13 mV auf $1,426 \text{ V}$ an. Die Polarisationskurven zeigen, dass es möglich ist, die Anodenbeladung ohne Auswirkung auf die Zelleistung um 87% auf $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ zu reduzieren. Damit reduziert sich die Menge an Iridium für die Installation von 84 GW an PEM-Elektrolyseleistung von 117 Tonnen [12] auf 14 Tonnen . Dies entspricht nur etwas mehr als dem Doppelten der Jahresförderung. Die Einsparung an Iridium ist damit bei gleichbleibender Leistung etwa doppelt so groß wie bei der Verwendung des neuen Katalysators Kat. A. Dieser wurde in Abschnitt 5.5 mit einer Iridiumbeladung von $0,62 \text{ mg cm}^{-2}$ getestet, weist allerdings ab $0,67 \text{ A cm}^{-2}$ deutlich höhere Zellspannungen auf. Die Literatur zeigt ebenfalls, dass die Iridiumbeladung der Anode nur einen geringen Einfluss auf die Polarisationskurve der CCMs aufweist [133, 142].

7.2.2 Langzeitstabilität unter reduzierter Anodenbeladung

Die Zellen mit Anodenbeladungen von $0,6$ und $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ wurden über einen Zeitraum von 1077 h bei 80°C und 2 A cm^{-2} betrieben. Dabei wurden die Einzelpotentiale mithilfe einer Nafionbrücke gemessen (s. Abschnitte 3.2.2 und 4.2.4). Die Zeitverläufe der Zellspannung, sowie der Einzelpotentiale von Anode (rot) und von Kathode (grün) sind für die CCM mit $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ in Abbildung 7.13 dargestellt. Zusätzlich sind die Zellspannungen U_{j2} aus der Polarisationskurve mit grauen Dreiecken eingezeichnet.

Bei der Zelle mit einer **Anodenbeladung von $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$** in Abbildung 7.13 liegt die Zellspannung bei 1077 h nur um 3 mV höher als zu Beginn des Tests bei 0 h . Es sind jedoch Perioden mit abfallender und mit ansteigender Zellspannung unterscheidbar, sodass eine Mittelung der Alterungsraten keinen Aufschluss über die stattfindende Spannungsveränderung zulässt. Analog zu der in Abschnitt 7.1 vorgestellten Zelle mit Standardbeladung wird deswegen auch hier eine Unterteilung des Testzeitraums in Teilbereiche vorgenommen. Es werden zwei Teilbereiche definiert. Die Zeitspanne von 0 bis 74 h wird analog zu Abschnitt 7.1 als Einfahrzeit mit Bereich (0) bezeichnet und die restliche Versuchsdauer zwischen 74 h und 1077 h wird als Bereich (I) bezeichnet.

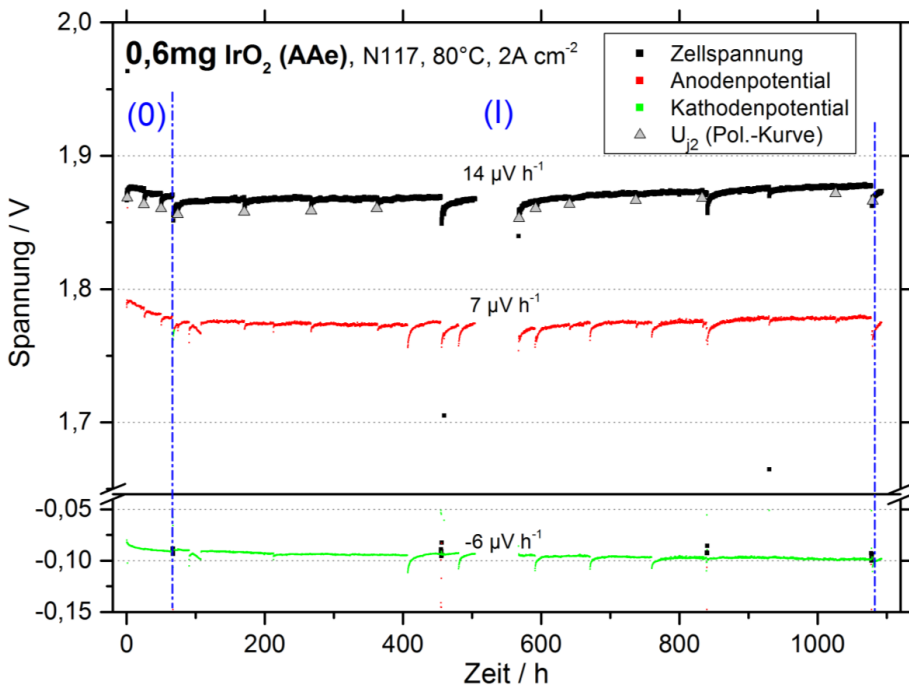


Abbildung 7.13: Reduzierte Anodenbeladung mit $0,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe). Zellspannung und Einzelpotentiale im Zeitverlauf.

Die Zellspannung fällt zunächst in Bereich (0) ab und steigt danach im Verlauf des Bereichs (I) mit einer Rate von $14 \mu\text{V h}^{-1}$ an. Die Einzelpotentiale, die an den Bipolarplatten abgegriffen werden, verändern sich ebenfalls. Das anodische Potential

steigt mit einer Rate von $7 \mu\text{V h}^{-1}$, während das Potential der kathodischen Bipolarplatte um $6 \mu\text{V h}^{-1}$ fällt. Durch die Einzelpotentialmessung ist erkennbar, dass sich die Überspannungen der Kathoden- und der Anodenseite etwa gleichermaßen erhöhen. Die Zellspannung U_{j2} , die bei der Referenzstromdichte von 2 A cm^{-2} aus der Polarisationskurve ermittelt wurde, zeigt einen vergleichbaren Zeitverlauf wie die Zellspannung im Langzeitexperiment. Während die Zellspannung im Langzeitexperiment in Bereich (I) um insgesamt 15 mV steigt, zeigt die Polarisationskurve einen Anstieg der Zellspannung U_{j2} um 13 mV . Sie kann daher analog zu dem Vorgehen bei der Zelle mit Standardbeladung in Abschnitt 7.1 für die Bewertung der Zelleistung herangezogen werden. U_{j2} ist dabei etwa 8 mV kleiner als die Spannung im Langzeittest.

Der Verlauf der Zellspannung bei der **Anodenbeladung von $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$** ist in Abbildung 7.14 dargestellt und wird ebenfalls in die beiden Bereiche (0) und (I) eingeteilt. In Bereich (I) steigt die Zellspannung mit einer Rate von $39 \mu\text{V h}^{-1}$ an. Das Potential der Anode steigt im gleichen Zeitraum mit $40 \mu\text{V h}^{-1}$ und das der Kathode um $1 \mu\text{V h}^{-1}$. Die Erhöhung der Zellspannung kann in diesem Bereich somit komplett der Anode zugeordnet werden.

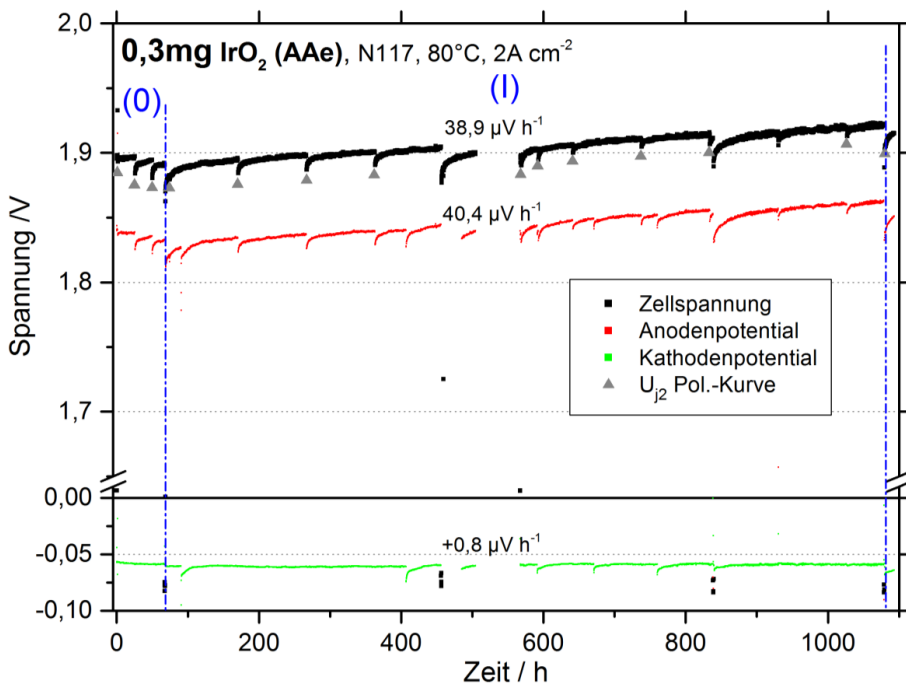


Abbildung 7.14: Reduzierte Anodenbeladung mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ IrO₂ (AAe). Zellspannung und Einzelpotentiale im Zeitverlauf.

Die Zellspannung U_{j2} aus der Polarisationskurve steigt im Bereich (I) um 34 mV an. Dieser Wert stimmt gut mit dem Anstieg der Zellspannung im Langzeittest in Höhe von 36 mV überein. U_{j2} liegt jedoch im Durchschnitt 15 mV niedriger als die Zellspannung im

Dauertest. Die Ursache für diese Veränderung der Zellspannung bei 2 A cm^{-2} , die im Zuge der Durchführung von Polarisationskurven auftritt, kann anhand der Einzelpotentialverläufe lokalisiert werden. Zu den Zeitpunkten der Polarisationskurven (graue Dreiecke) zeigen das Anodenpotential und die Zellspannung einen ähnlichen zeitlichen Verlauf, während das Kathodenpotential unverändert bleibt. Die Ursache für die beschriebene Differenz zwischen U_{j2} und der Zellspannung im Langzeittest bei derselben Stromdichte ist demnach auf der Anodenseite zu finden. Die Differenz ist bei allen Anodenbeladungen beobachtbar und nimmt mit abnehmender Anodenbeladung zu. Sie ist in Abbildung 7.15 in schraffierten Balken auf der rechten Ordinate vergleichend für alle drei Beladungen aufgetragen. Im Vergleich zu den Langzeittests mit unbeschichteten Sinterkörpern in Kapitel 6 ist die Abnahme der Zellspannung nach einer Abschaltung des Zellstroms bei beschichteten Sinterkörpern jedoch deutlich geringer ausgeprägt. Eine Abschaltung liefert daher bei Verwendung von beschichteten Sinterkörpern keine langanhaltende Leistungsverbesserung. Die Alterungsraten der Zellspannung und der Einzelpotentiale steigen mit abnehmender Beladung an. Sie sind in Abbildung 7.15 auf der linken Ordinate zusammengefasst.

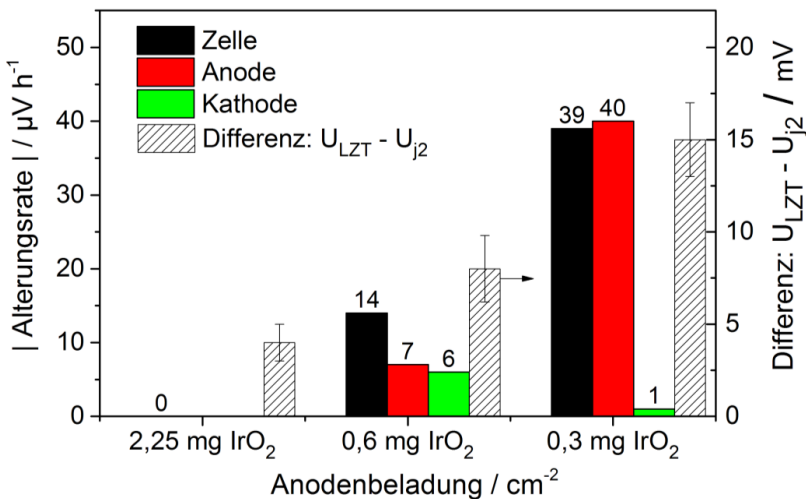


Abbildung 7.15: Zellspannungsveränderung in Abhängigkeit der Anodenbeladung. Linke Ordinate: Alterungsraten der Zellspannung sowie der Einzelpotentiale. Rechte Ordinate: Abweichung der Zellspannung im Dauertest von derjenigen in den Polarisationskurven.

Dabei zeigen die Einzelpotentialmessungen, dass sich die Überspannung auf der Anodenseite mit abnehmender Anodenbeladung stärker erhöht als auf der Kathodenseite. Die Veränderung in der Langzeitstabilität der Zelleistung kann daher mit der veränderten Katalysatorbeladung in Verbindung gebracht werden.

Um sicherzustellen, dass der Spannungsabfall über der Messzelle nicht für diesen Anstieg verantwortlich ist (so wie in Kapitel 6), wurde die Leermessung der Zelle ohne

CCM durchgeführt. Diese ergibt bei 2 A cm^{-2} Spannungsanstiege an der Messzelle in Höhe von 1 mV (bei der $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ -Zelle) und 5 mV (bei der $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ -Zelle). Die Veränderung des elektrischen Widerstandes beträgt damit 7% und 15% der jeweiligen Alterung. Es muss daher weitere Effekte geben.

Um weitere Informationen über veränderte Zellspannung zu erhalten, werden die Polarisationskurven betrachtet. Diese sind für $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ in Abbildung 7.16 a) und für $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Beladung in Abbildung 7.16 b) gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind nur jeweils vier Polarisationskurven gezeigt. Der Zeitverlauf ist in der Farbreihenfolge schwarz (1h) – rot (74 h) – grün (592 h) – blau (1026 h) dargestellt.

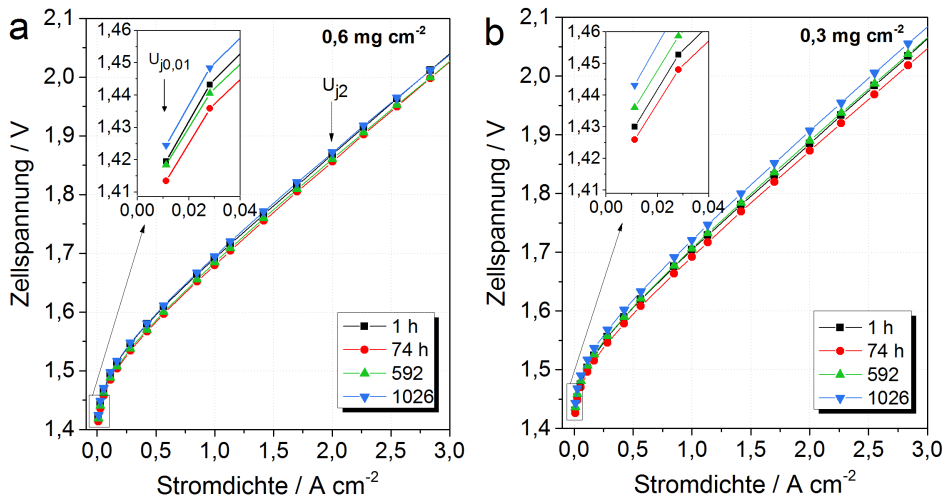


Abbildung 7.16: Polarisationskurven der Zellen mit reduzierten Anodenkatalysatorbeladungen von a) $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ und b) $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$

Die Polarisationskurven zeigen bei niedrigen Stromdichten ($U_{j0,01}$) einen Abfall der Zellspannung im Zeitraum bis 74 h und darauffolgend einen Anstieg bis zur letzten Kurve bei 1026 h. Die Steigung der Polarisationskurven bei niedrigen Stromdichten verändert sich im Zeitverlauf im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Bei höheren Stromdichten weisen die Polarisationskurven von $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ eine unveränderte Steigung auf, während die Steigung bei $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ bei 1026 h geringfügig größer ist als bei früheren Zeiten. Die beiden Spannungen $U_{j0,01}$ und U_{j2} sind für alle Polarisationskurven in Abbildung 7.17 vergleichend aufgetragen. Zusätzlich sind die beiden Spannungen für die Zelle mit der Standardbeladung eingetragen. Hellere Grautöne deuten geringere Anodenbeladungen an.

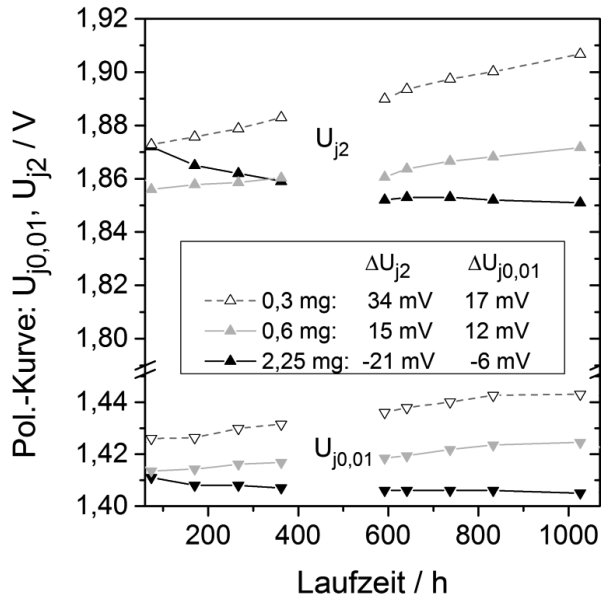


Abbildung 7.17: Zellspannungen U_{j2} und $U_{j0,01}$ unterschiedlicher Beladungen im Zeitverlauf.

Aus dem Vergleich der Zeitverläufe der beiden Spannungen U_{j2} und $U_{j0,01}$ können Informationen über den Einfluss der Austauschstromdichte auf die Zellspannung gewonnen werden. Die Standardbeladung von $2,25 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ weist im dargestellten Zeitraum eine Abnahme um 6 mV auf, die 29 % der Zellspannungsänderung von U_{j2} erklärt. Bei der Beladung von $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ steigt der Spannungsbeitrag aufgrund der Austauschstromdichte im Zeitverlauf um 12 mV an und ist damit für 80 % des Zellspannungsanstiegs von U_{j2} verantwortlich. Die Zelle mit der reduzierten Beladung von $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ weist einen nochmals vergrößerten Anstieg in sowohl $U_{j0,01}$ (17 mV) als auch in U_{j2} (34 mV) auf. Für die $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Zelle können 50 % des Zellspannungsanstiegs im Langzeittest durch die Verringerung der Austauschstromdichten der Katalysatoren erklärt werden. Zur Lokalisation der veränderten Austauschstromdichte wird in Anlehnung an Abschnitt 6.2.1 die These formuliert, dass sich die Austauschstromdichte aufgrund einer Kontamination der Elektroden oder eines Partikelwachstums verändert hat.

Zur Bestätigung der These wurden Querschnitte der CCMs mittels EDX im REM analysiert. Dabei wurden die vorhandenen Elemente im Aktivbereich und im Dichtungsbereich der CCMs (s. Abschnitt 6.2.1) analysiert. Die Analyse der Elemente erfolgt, wie bereits in Abschnitt 6.2.1 rein qualitativ. Signifikante Mengen werden dabei für alle Elemente der Nafionmembran (Kohlenstoff, Sauerstoff, Fluor, Schwefel) und der Katalysatoren gefunden (Platin und Iridium). Im Unterschied zu Abschnitt 6.2.1 wird jedoch an keiner der beiden CCMs Titan gefunden. Zusätzlich werden jedoch als Verunreinigung die Elemente Kalzium (in Membran und Anode) und Chlor (in Kathode

und Anode) identifiziert. Beide Elemente werden jedoch gleichermaßen im Aktivbereich und im Dichtungsbereich gefunden, sodass sie nicht auf die Elektrolysereaktion zurückgeführt werden können. Chlor könnte aus den Herstellungsprozessen der Katalysatoren stammen und Kalzium aus dem Wasser zur Membrankonditionierung [3]. Eine Kontamination der Elektroden kann somit nicht bestätigt werden.

Um zu überprüfen, ob die Austauschstromdichte aufgrund einer reduzierten Katalysatoroberfläche sinkt, wurden nach Ende des Langzeittests analog zu Abschnitt 6.2.1 die Größen der Platinpartikel auf der Kathode bestimmt. Abbildung 7.18 zeigt die Partikelgrößenverteilung der Platinpartikel der CCMs mit 0,6 und 0,3 mg cm⁻² Anodenbeladung sowie der einer neuen CCM.

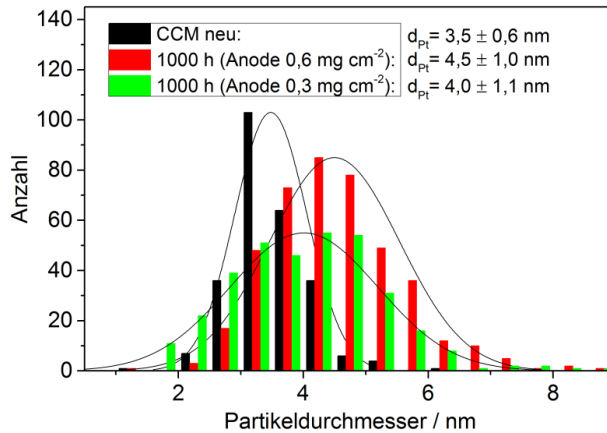


Abbildung 7.18: Partikelgrößenverteilung der Platinpartikel auf den Kathoden der CCMs mit 0,6 und 0,3 mg cm⁻² Anodenbeladung. Zusätzlich die Werte für die Kathoden einer unbenutzten CCM (neu).

Es ist erkennbar, dass die Partikel nur geringfügig größer werden. Ihr mittlerer Durchmesser steigt bei der CCM mit 0,3 mg cm⁻² Anodenbeladung von 3,5 auf 4,0 nm. Die Oberfläche nimmt unter der Annahme einer konstanten Platinmasse um 12,5 % bei 0,3 mg cm⁻² und um 22 % bei 0,6 mg cm⁻² Anodenbeladung ab. Diese Oberflächenabnahme ist nur etwa ein Drittel so groß wie die in Abschnitt 6.2.1. Es kann somit weder eine Kontamination der CCM noch eine starke Abnahme der zur Verfügung stehenden Platinoberfläche ermittelt werden. Aus der Einzelpotentialmessung ist bereits bekannt, dass für diese niedrige Beladung die Zellspannungszunahme hauptsächlich auf der Anodenseite lokalisiert ist. Es kann deshalb sein, dass sich im Langzeittest die Austauschstromdichten beider Elektroden verringern. Der Grund für die reduzierte Austauschstromdichte kann jedoch nicht abschließend geklärt werden. Weitere Informationen über die bisher nicht erklärbaren Beiträge zur Zellspannungserhöhung können durch Subtraktion der Spannung $U_{j,0,1}$ von U_{j2} erhalten werden.

Eine Veränderung der Spannung U_{j2} wird sowohl durch die Austauschstromdichte als auch in hohem Maße durch stromdichteabhängige Faktoren beeinflusst. Diese können

ohmsche Widerstände, Durchtrittswiderstände oder eventuell auftretende Massentransportwiderstände sein. Durch Subtraktion der Spannung $U_{j0,01}$ von U_{j2} wird die Zellspannung bei 2 A cm^{-2} um die Änderungen der Beiträge der Austauschstromdichten bereinigt. Durch zusätzliche iR -Korrektur dieser Spannungen wird zusätzlich der Anteil des ohmschen Widerstandes entfernt. Der ohmsche Widerstand wurde aus Impedanzmessungen zu insgesamt vier Zeitpunkten ermittelt. Die hierdurch erhaltene Zellspannung ist in Abbildung 7.19 über der Laufzeit dargestellt.

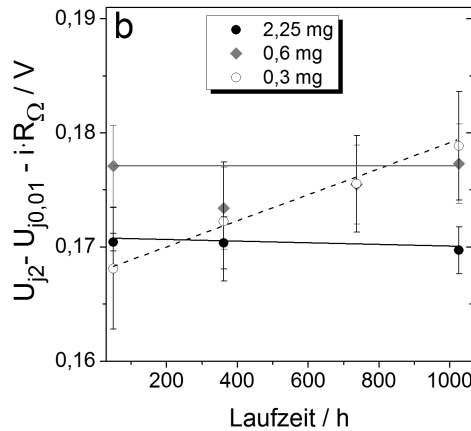


Abbildung 7.19: Zellspannungen der Polarisationskurven bei unterschiedlichen Beladungen im Zeitverlauf. Dargestellt ist die um $U_{j0,01}$ und um den ohmschen Spannungsabfall korrigierte Zellspannung.

Abbildung 7.19 zeigt somit die Summe aus den Durchtrittsüberspannungen der Elektrodenreaktionen und den Spannungsbeiträgen eventueller Massentransporteffekte. Die Fehler der Messwerte wurden über eine Gauß'sche Fehlerfortpflanzung ermittelt. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist erkennbar, dass Massentransport- und Durchtrittsüberspannungen sowohl für die Standardbeladung als auch für die erste Stufe der Beladungsreduktion ($2,25$ und $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$) keinen sich verändernden Spannungsbeitrag darstellen. Im Gegensatz dazu findet für die $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Zelle eine Veränderung der Summe aus Durchtrittsüberspannung und eventuellem Massentransport statt. Diese Veränderung trägt etwa 10 mV zur Zellspannungszunahme bei 2 A cm^{-2} bei.

Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie wurden in Abbildung 7.19 b) bereits zur Durchführung der iR -Korrektur eingesetzt. In Abbildung 7.20 sind die Spektren der Zellen mit $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ (links) und $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ (rechts) aufgenommen bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} gezeigt. In den oberen Abbildungen a) und b) sind dabei die während des Langzeitexperiment aufgenommenen Spektren mit einem Sinterkörper als Stromkollektor gezeigt, während die unteren Spektren in Abbildung c) und d) mit Kohlepapier als Stromkollektor vor und nach dem Langzeittest aufgenommen wurden. Die vollständigen Spektren sind im Anhang in Abbildung 13.7 und Abbildung 13.8 dargestellt.

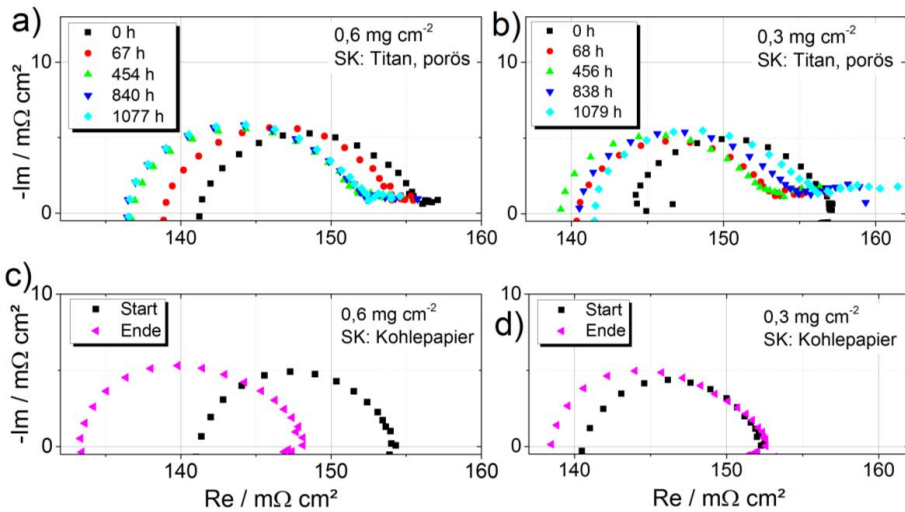


Abbildung 7.20: Impedanzspektren bei 2 A cm^{-2} der Zellen mit reduzierter Katalysatorbeladung auf der Anode. a) und c) $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ und b) und d) $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$. a) und c) mit porösem Stromkollektor während des Langzeitexperiments. b) und d) mit Kohlepapier als Stromkollektor vor und nach dem Langzeitexperiment.

Die Impedanzspektren der $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ CCM (Abbildung 7.20 a und c) weisen im Langzeittest einen deformierten Halbkreis auf, der bereits zu Beginn im niederfrequenten Teil horizontal abknickt, sodass die Realachse nicht geschnitten wird. Im Zeitverlauf verschiebt sich der Halbkreis nach links zu kleineren ohmschen Zellwiderständen, während sich die Form augenscheinlich nicht ändert. Wird diese CCM ohne porösen Sinterkörper, aber stattdessen mit Kohlepapier als Stromkollektor untersucht, ergibt sich das untere Spektrum in c). Es zeigt sowohl vor als auch nach dem Langzeittest ebenfalls einen deformierten Halbkreis, der jedoch bei niedrigen Frequenzen nicht abknickt. Das niederfrequente Abknicken stammt daher nicht aus der CCM direkt, sondern muss aus dem Kontakt mit dem Sinterkörper entstehen. Im Zeitverlauf verschiebt sich dieser Halbkreis ebenfalls zu kleineren ohmschen Zellwiderständen. Die Spektren der Zelle mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Beladung (Abbildung 7.20 b und d) zeigen eine Veränderung im Zeitverlauf mit Sinterkörper als Stromkollektor. Der ohmsche Zellwiderstand nimmt ebenfalls im Zeitverlauf ab und steigt anschließend wieder auf Werte von kleiner als dem Ausgangswert an. Während zu Beginn der Halbkreis im niederfrequenten Teil die Realachse schneidet, bildet sich mit zunehmender Laufzeit ein Abknicken bei niedrigen Frequenzen aus, das erstmalig bei 68 h auftritt. Bis zum Testende bei 1079 h tritt dieser Effekt zunehmend stärker in Erscheinung und eine Krümmung wird sichtbar. Diese gibt dem Effekt den Charakter eines Halbkreises. Wie im Fall der $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ Beladung tritt dieser niederfrequente Knick auch bei der $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Zelle bei der Untersuchung der CCM mit Kohlepapier als Stromkollektor nicht auf. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei dem niederfrequenten Phänomen um einen Effekt handelt, der durch Kontakt mit

dem Sinterkörper auftritt und bei geringerer Anodenbeladung stärker ausgeprägt ist. Wie bereits in Abschnitt 7.1.1 soll dieser niederfrequente Halbkreis durch ein Diffusionsphänomen erklärt werden. Diese Begründung basiert auf der Stromdichteabhängigkeit und den hohen Kapazitäten, die ein Fit der Messdaten an das Ersatzschaltbild ESB1 aus Abbildung 7.6 ergeben hat.

Den Effekt, dass das Impedanzspektrum abhängig vom verwendeten Stromkollektor ist, tritt nur bei den reduzierten Anodenbeladungen auf. Bei der Standardbeladung ist die Form des Impedanzspektrums bei Verwendung von Sinterkörpern und Kohlepapier in Abschnitt 7.1.1 gleich. Bezüglich einer Wechselwirkung der CCM mit dem Stromkollektor postulieren Sievert et al. [133], dass sich die Anodenschicht in den Sinterkörper drückt. Das konnte hier in Querschnittsaufnahmen bestätigt werden. Sievert et al. [133] vermuten weiter, dass bei gleicher Zelleistung die Anodenbeladung so weit reduziert werden kann, bis dass die verbleibende Anodenschicht so dünn ist, dass sie durch Anpressung an den Sinterkörper reißt. Ab diesem Zeitpunkt sinkt die Zelleistung ihrer Hypothese zufolge ab. Es wird daher hier die These aufgestellt, dass der Diffusionseffekt bei der CCM mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Anodenbeladung durch ein Reißen und ein anschließendes Abplatzen der Anode verursacht wird. Die abgeplatzten Stücke könnten in den Kanälen des Sinterkörpers eine Massentransportlimitierung verursachen.

Zur Bestätigung der These ist in Abbildung 7.21 eine REM-Aufnahme des Probenquerschnitts der CCM mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Anodenbeladung gezeigt. Es ist daran ersichtlich, dass die Anodenschicht weder an glatten, noch an stark gewellten Bereichen gerissen oder abgeplatzt ist.

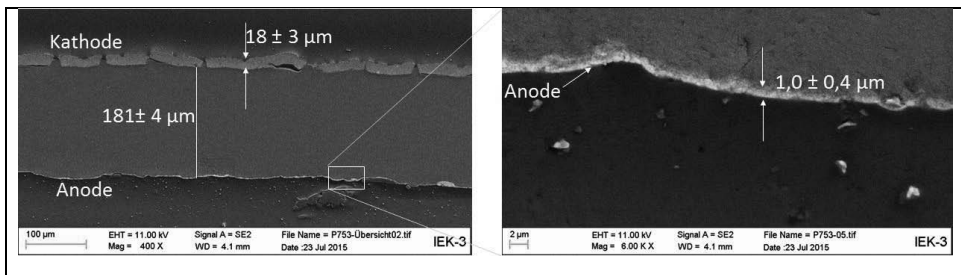


Abbildung 7.21: Querschnitt der CCM mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Anodenbeladung nach dem Betrieb bei 2 A cm^{-2} über 1000 h.

Die Hypothese einer Verstopfung der Kanäle des Sinterkörpers durch eine abgeplatzte Anodenschicht kann somit nicht bestätigt werden. Somit kann die Ursache des Diffusionsphänomens im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt werden. Alle bisherigen Ergebnisse sollen nun gemeinsam diskutiert werden. Dafür werden die Fitergebnisse der Impedanzmessung und die bisherigen Erkenntnisse aus den Polarisationskurven und den Leermessungen in Form von Wasserfalldiagrammen zusammengefasst.

Die Aufteilung der Zellspannungsveränderung in die Einzelbeiträge wird auf Basis der vorgestellten Ergebnisse durchgeführt. Für die Zelle mit $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ Anodenbeladung

sind die Beiträge der identifizierten Effekte zur Veränderung der Zellspannung in Abbildung 7.22 in Form eines Wasserfalldiagramms zusammengefasst. Die identifizierten Effekte sind dabei auf der Abszisse aufgeführt. Die daraus jeweils resultierende Zellspannungsänderung bei 2 A cm^{-2} ist auf der Ordinate aufgetragen.

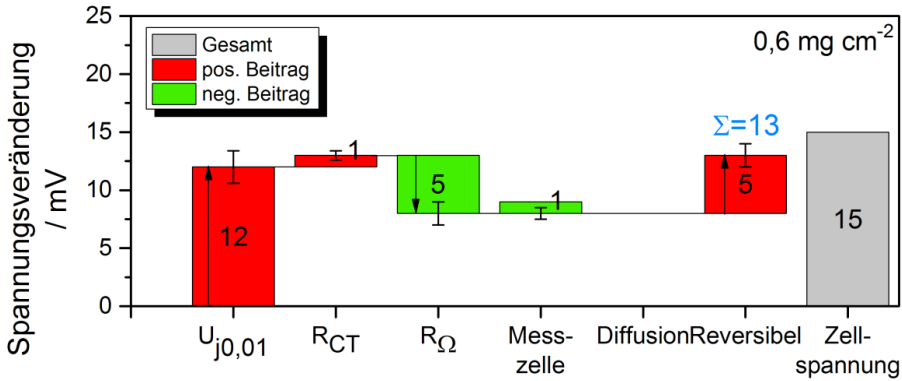


Abbildung 7.22: Beiträge zur Zellspannungsveränderung für eine Zelle mit einer Anodenbeladung von $0,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$.

Die aus der zeitlichen Veränderung der Spannung $U_{j0,01}$ ermittelte Parallelverschiebung der Polarisationskurve hin zu höheren Zellspannungen wird einer verringerten Austauschstromdichte zugeschrieben. Dieser Effekt ist für einen Anstieg der Zellspannung um 12 mV verantwortlich. Die aus dem Anstieg des Durchtrittswiderstandes berechnete Auswirkung auf die Zellspannung bei 2 A cm^{-2} beträgt 1 mV. In diese Berechnung ist ein unveränderter Durchtrittswiderstand bei $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ eingeflossen. Im Verlauf des Langzeittests ist der ohmsche Zellwiderstand um ein Äquivalent von 5 mV gefallen. Diese Abnahme kann analog zu Abschnitt 6.2.1 durch die Anpassung der CCM an die Stromkollektoren erklärt werden. Der Spannungsabfall an der Messzelle ist nach dem Testende um 1 mV niedriger als zuvor und hat sich damit im Rahmen der Messgenauigkeit nicht verändert. Ein konstanter Widerstand der Messzelle war erwartet worden, da die Zelle nicht mit Stromdichten von größer als 2 A cm^{-2} betrieben wurde. Daraus kann geschlossen werden, die beobachtete Zellspannungszunahme durch die CCM und nicht durch eine Veränderung des Widerstands von Bipolarplatten oder Stromkollektoren begründet ist. Ein niederfrequenter Knick in den Impedanzspektren, der bei Verwendung von porösem Titan als Stromkollektor auftritt, hat sich im Zeitverlauf nicht signifikant verändert und wird daher nicht mit einem angestiegenen Spannungsbeitrag assoziiert. Aus dem Unterschied zwischen den Polarisationskurven und der Zellspannung im Langzeittest (Abbildung 7.17) wird ein reversibler Beitrag von 5 mV ermittelt. Aus den identifizierten Beiträgen können 12 mV der aufgetretenen 15 mV Zellspannungserhöhung erklärt werden. Den Hauptbeitrag stellt die Auswirkung einer verringerten Austauschstromdichte dar. Aus der Einzelpotentialmessung ist dabei bekannt, dass hauptsächlich die Anoden-, aber auch

die auch Kathodenüberspannung zunehmen. Daraus wird geschlossen, dass sich sowohl die anodische als auch die kathodische Austauschstromdichte reduzieren. Als Gründe für eine veränderte kathodische Austauschstromdichte wurde ein Partikelwachstum der Platinkatalysatoren auf der Kathode identifiziert. Aus der veränderten mittleren Partikelgröße kann die Abnahme der Platinoberfläche um 22 % des Ursprungswertes angegeben werden. Es wurden keine Fremdionen in der CCM identifiziert, sodass eine Kontamination der Elektroden als Ursache für die reduzierte Austauschstromdichte ausgeschlossen werden kann. Für die weiter reduzierte Anodenbeladung von $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ ist die Aufteilung der Alterung in Abbildung 7.23 dargestellt.

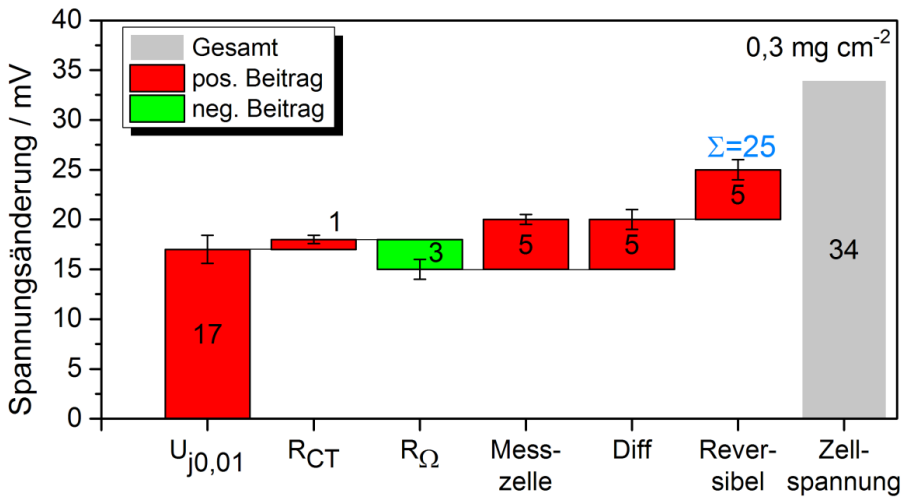


Abbildung 7.23 Beiträge zur Zellspannungsveränderung für eine Zelle mit einer Anodenbeladung von $0,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$

Auch hier stellt die Verringerung der Austauschstromdichte den Hauptbeitrag zur Alterung dar. Sie beträgt 17 mV und erklärt damit die Hälfte der Gesamtalterung. Die Partikel des Platinkatalysators wachsen bei dieser CCM nur geringfügig von 3,5 auf 4 nm. Daraus kann eine Abnahme der Platinoberfläche um 13 % abgeschätzt werden. Die Abnahme beträgt damit nur etwa ein Fünftel derjenigen aus Kapitel 6. Die veränderten Durchtrittswiderstände führen zu einem Anteil zur Zellspannungsänderung in Höhe von 1 mV. Der ohmsche Zellwiderstand sinkt auch hier im Zeitverlauf um ein Äquivalent von 3 mV ab. Der Widerstand der Messzelle steigt um ein Äquivalent von 5 mV. Es wird angenommen, dass dieser ein Teil des ohmschen Widerstandes R_{Ω} ist, weswegen er in Abbildung 7.23 die erklärbare Alterung nicht zusätzlich erhöht. Dem Diffusionsphänomen kann aufgrund der Impedanzspektren ein Spannungsbeitrag von 5 mV zugeschrieben werden. In der vorhergehenden Analyse der Spannungen $U_{j0,01}$ und U_{j2} ist bereits abgeschätzt worden, dass die Summe aus Diffusions- und Durchtrittsüberspannungen für einen Spannungsanstieg um etwa 10 mV verantwortlich sein kann. Durch die Impedanzmessung konnten von diesen vermuteten 10 mV nun

insgesamt 6 mV erklärt werden (1 mV Durchtritt und 5 mV Diffusion). Auch hier kann der Anteil von reversiblen Effekten auf 5 mV abgeschätzt werden. Damit können für diese Zelle 24 mV der Zellspannungserhöhung von 34 mV erklärt werden, was einem Anteil von 71 % entspricht.

Die Zellalterung bei reduzierter Anodenbeladung findet vorwiegend auf der Anode statt. Den größten Beitrag zur Zellspannungsveränderung stellt der Anstieg der Größe $U_{j0,01}$ dar, der mit einem Abfall der Austauschstromdichte korreliert wird. Bei der Standardbeladung tritt ein solcher Anstieg nicht auf. Als Grund für die reduzierte Austauschstromdichte wurde kathodenseitig eine Reduktion der Platinoberfläche um 13 bis 22 % gefunden. Eine Kontamination der Elektroden konnte im Gegensatz zu Kapitel 6 nicht festgestellt werden. Der ohmsche Zellwiderstand fällt bei den Zellen mit reduzierter Beladung um ein Äquivalent von 5 beziehungsweise 3 mV ab. Diese Abnahme korreliert mit derjenigen bei Standardbeladung in Bereich (II) (5 mV in Abbildung 7.10), ist jedoch nur etwa ein Drittel so groß wie die Widerstandsabnahme der Standard-CCM in Bereich (I) mit einem Äquivalent von 15 mV. Über einen Zeitraum von 1000 h beträgt die Zellalterung bei $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ etwa $14 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$ und bei $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ etwa $40 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$. Die Unterschiede in der Alterung sind zwischen der Standardbeladung und $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ mit $14 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$ nur gering. Um festzustellen, ob hier ein signifikanter Unterschied vorliegt müssen zusätzliche Messungen über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. In der hier vorliegenden Arbeit sind die Methoden für eine zielführende Durchführung und Auswertung von Langzeittests für CCMs erarbeitet worden. Die CCM mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Anodenbeladung weist eine deutlich höhere Alterungsrate von $40 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$ auf. Es konnte gezeigt werden, dass diese weder durch einen angestiegenen ohmschen Widerstand noch durch eine Alterung der Messzelle begründet ist. Es wurde ein Diffusionsphänomen beobachtet, das jedoch durch die Messzelle und nicht durch die CCM begründet ist. Dies konnte durch die Vergleichsmessung mit Kohlepapier als anodischen Stromkollektor bestätigt werden.

7.3 Zwischendiskussion

In diesem Kapitel wurden CCMs im optimierten Zellaufbau mit beschichteten Sinterkörpern betrieben. Für CCMs mit Standardbeladung kamen jeweils ein konstantes und ein dynamisches Stromdichteprofil zum Einsatz. Durch die Beschichtung der Sinterkörper wurde für beide Stromdichteprofile die Alterung im Vergleich zu Kapitel 6 drastisch reduziert. Im konstanten Betrieb bei 2 A cm^{-2} weist die Testzelle über einen Zeitraum von 572 h keine Alterung bei 1,855 V auf. Im dynamischen Betrieb bei jeweils sechsstündigen Intervallen mit 1 A cm^{-2} und 2 A cm^{-2} beträgt die Alterungsrate $6 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$ über einen Zeitraum von 1000 h. Bei erhöhten Stromdichten zeigten die Zellen jedoch Alterungsraten von $63 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$. Bei einer Reduktion der Anodenbeladung auf $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ und $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ treten bereits bei 2 A cm^{-2} Alterungsraten von $14 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$ und $40 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$. Bei allen Zellen wurde eine Abnahme des ohmschen Widerstandes festgestellt, der der CCM zugeschrieben werden kann. Die Widerstandsabnahme ist mit abnehmender

Anodenbeladung schwächer ausgeprägt. Sie beträgt $12 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ bei der Zelle mit Standardbeladung, $2,7 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ bei $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ und $1,6 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ bei $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der Dicke der Anodenschicht liegen. Diese beträgt bei Standardbeladung etwa $5 \text{ }\mu\text{m}$ und bei reduzierter Beladung mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ nur etwa $1 \text{ }\mu\text{m}$. Im Verlauf des Langzeittests nimmt die CCM-Oberfläche die Topologie der Stromkollektoren an. Dies wurde in Abbildung 6.6 und Abbildung 7.21 gezeigt. Die dabei auftretende Widerstandsabnahme resultiert aus dem verbesserten Kontaktwiderstand zwischen CCM und Stromkollektor (Abschnitt 6.2.1). Gemäß des Modells von Sievert et al. [133] können dünne Anodenschichten vom Sinterkörper leichter durchstanzt werden als dicke. Es könnte daher sein, dass dünne Anodenschichten dem Kompressionsdruck leichter ausweichen als dicke und der Anpressdruck an den Sinterkörper bei den dünnen Schichten daher weniger steigt. Daraus würde eine geringere Abnahme des Widerstands im Zeitverlauf resultieren. Diese These konnte jedoch im Rahmen der Arbeit nicht überprüft werden.

Bezüglich der Alterung von Zellen, die mit beschichteten Sinterkörpern und CCMs mit unterschiedlichen Anodenkatalysatorbeladungen betrieben wurden, wurde folgendes herausgefunden:

1. Der Zellspannungsverlauf muss bereichsweise analysiert werden. Sowohl der Betrieb mit konstanten 2 A cm^{-2} , als auch ein wechselnder Betrieb mit 2 und 1 A cm^{-2} alle 6 h weisen ein vergleichbares Zeitverhalten der Zellspannung auf. Die konstant betriebene Zelle mit Standardanodenbeladung zeigt beim Betrieb mit 2 A cm^{-2} zunächst eine Abnahme der Zellspannung um 15 mV auf 1,860 V, die durch die Abnahme des ohmschen Widerstands der CCM in Höhe von 14 mV erklärt werden kann. Anschließend ist die Zellspannung über eine Dauer von 572 h konstant bei 1,855 V. Beim anschließenden Betrieb mit erhöhten Stromdichten bis 3 A cm^{-2} steigt die Zellspannung aufgrund eines ansteigenden ohmschen Widerstandes und einer Diffusionslimitierung mit $63 \text{ }\mu\text{V h}^{-1}$ an.
2. Hauptursachen für die Alterung in Bereich (III) sind ein ansteigender ohmscher Zellwiderstand und eine auftretende Diffusionslimitierung. In einer Leermessung wurde ein Anstieg des ohmschen Widerstands der Messzelle in Höhe von $13 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ festgestellt. Sowohl die Diffusionslimitierung als auch der ansteigende ohmsche Widerstand können mit der beobachteten Ablösung der Platinschicht vom Sinterkörper erklärt werden. Hierdurch nimmt der Kontaktwiderstand zu, denn die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche kann sich durch Bildung einer Passivschicht verschlechtern. Die Auswirkungen daraus lassen sich am angestiegenen Spannungsabfall über die Messzelle erkennen. Die Platinschicht haftet teilweise an der CCM und kann hierdurch die Diffusionslimitierung auslösen. Die Diffusionslimitierung tritt auch nach Wechsel des Stromkollektors auf und ist somit eine Eigenschaft der gealterten CCM. Der abnehmende Teil des ohmschen Widerstandes wird analog zu Abschnitt 6.2.1 mit der geometrischen Anpassung der CCM-Oberfläche an die Stromkollektoren erklärt.

3. Eine Reduktion der Anodenbeladung von 2,25 auf 0,3 mg cm⁻² hat keinen Einfluss auf die Zellspannung von 1,872 V bei 2 A cm⁻². Dies entspricht einer Iridiumreduktion um 87 %. CCMs mit reduzierter Anodenbeladung zeigen jedoch erhöhte Alterungsraten. Während bei Standardbeladung ein Betrieb mit Alterungsraten 0 bis 6 $\mu\text{V h}^{-1}$ gezeigt wurde, steigt die Alterung bei 0,6 mg cm⁻² auf 14 $\mu\text{V h}^{-1}$ und bei 0,3 mg cm⁻² auf 39 $\mu\text{V h}^{-1}$. Die Hauptalterungsursache stellt hierbei die abnehmende Austauschstromdichte dar. Diese umfasst kathodische und anodische Beiträge. Für die kathodischen wurde eine reduzierte Platinoberfläche ermittelt, die um 13 bis 22 % abfällt. Änderungen des ohmschen Widerstandes spielen bei der Alterung dieser Zellen eine untergeordnete Rolle.

8 Diskussion und Zusammenfassung

Nachfolgend werden die wichtigsten Arbeitsergebnisse der vorangegangenen Kapitel zusammenhängend diskutiert. Eine Zusammenfassung schließt danach die Arbeit ab.

8.1 Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit hat zwei miteinander verbundene Ziele. Das erste Ziel ist es, den Iridiumgehalt in der Anodenschicht der PEM-Elektrolyse zu reduzieren und den sich daraus ergebenden Leistungsunterschied zu beziffern. Das zweite Ziel ist es, die Auswirkung der reduzierten Beladung auf die Langzeitstabilität zu identifizieren. Die beiden Ziele leiten sich aus dem Wunsch ab, die PEM-Elektrolyseure als Energiewandler im deutschen Energiekonzept zu etablieren. Bei Verwendung des aktuellen Iridiumeinsatzes müsste zum Aufbau von 84 GW Elektrolyseleistung die 20-fache Jahresförderung an Iridium verwendet werden. Der Iridiumeinsatz soll daher reduziert und die Auswirkungen auf die Degradation des Elektrolyseurs angegeben werden. Zur Iridiumreduktion (Ziel 1) wurden zwei Ansätze verfolgt. Im ersten Ansatz (1a) wurde in Kapitel 5 der Iridiumgehalt im Katalysatorsystem reduziert. Im zweiten Ansatz (1b) wurde in Kapitel 7 die Katalysatorbeladung der Anodenschicht reduziert. Für diesen zweiten Ansatz wurde die Langzeitstabilität der Zelleistung charakterisiert (Ziel 2).

Der Arbeitsansatz für die Erreichung von Ziel 1a umfasst:

- Die Entwicklung einer geeigneten Charakterisierungsmethode für neue Katalysatoren zur Sauerstoffentwicklung,
- die Definition eines Benchmarkmaterials und
- die Identifikation eines geeigneten, neuen Katalysators.

Der Arbeitsansatz zur Erreichung von Ziel 2 umfasst:

- Die Charakterisierung des Langzeitverhaltens von Elektrolysezellen in Abhängigkeit des Stromdichteprofiles und des Zellaufbaus.
- Die Entwicklung einer Methodik zur Durchführung und Auswertung von Langzeittests, mit der die Veränderungen der CCM von denen der Messzelle separiert werden können.
- Die Analyse der Zellspannungsveränderung bei CCMs mit Standardbeladung und mit reduzierter Anodenbeladung.

Beide Ziele konnten erreicht werden. Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist dabei die Erkenntnis, dass CCMs mit niedrigeren Anodenbeladungen gleiche anfängliche Zelleistungen, jedoch höhere Alterungsraten aufweisen als CCMs mit Standardanodenbeladung. Die Standardbeladung von $2,25 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (Alfa Aesar, Premion) zeigt als Referenz über einen Zeitraum von 572 h eine unveränderte Zellspannung. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Wahl des anodischen

Stromkollektors einen entscheidenden Einfluss auf die Langzeitstabilität der Zelleistung hat. Bei Verwendung von beschichteten Stromkollektoren für CCMs mit Standardbeladung besteht kein Unterschied in der Alterung zwischen konstantem Betrieb bei 2 A cm^{-2} und dynamischem Betrieb bei alternierend 2 und 1 A cm^{-2} . Im Gegensatz dazu stellt sich bei Verwendung von unbeschichteten Sinterkörpern sehr wohl eine Abhängigkeit der Alterungsraten von den Stromprofilen ein. In diesem Fall nimmt die Alterung mit der Zeitdauer zu, die der Zellstrom ununterbrochen bei Stromdichten von 2 A cm^{-2} fließt. Es wurden ebenfalls neue Katalysatorsysteme mit reduziertem Iridiumanteil untersucht. Es wurde ein neues Katalysatorsystem identifiziert, das ex situ die dreifache absolute und die dreifache auf die Iridiummasse bezogene Aktivität aufweist wie der Benchmark. In situ zeigt eine CCM mit diesem Anodenkatalysator im Stromdichtebereich $< 0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ eine bessere Zelleistung als eine CCM mit Benchmarkkatalysator. Die erarbeiteten Ergebnisse werden im Folgenden zusammenhängend diskutiert.

Langzeitstabilität von Zellen mit reduzierter Iridiumbeladung

CCMs mit reduzierter Anodenkatalysatorbeladung wurden bei 2 A cm^{-2} über eine Zeitspanne von 1000 h betrieben. Sie weisen relativ zu CCMs mit Standardbeladung mit $2,25 \text{ mg cm}^{-2}$ höhere Alterungsraten auf. Diese betragen $14 \mu\text{V h}^{-1}$ bei einer Anodenbeladung von $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ und $39 \mu\text{V h}^{-1}$ bei $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$. Alle drei CCMs zeigen eine Abnahme des ohmschen Widerstandes, die jedoch bei reduzierter Anodenbeladung ($0,3 \text{ mg cm}^{-2}$) mit $1,6 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ schwächer ausgeprägt ist als bei Standardbeladung mit $12 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$. In Abschnitt 7.3 wurde die Hypothese aufgestellt, dass dieser Effekt durch die unterschiedlichen Dicken der Anodenschichten verursacht sein könnte. Dünnere Schichten ($1 \mu\text{m}$ bei $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$) könnten demnach durch den Sinterkörper leichter perforiert werden als dicke ($5 \mu\text{m}$ bei $2,25 \text{ mg cm}^{-2}$), wodurch sich der Kontaktwiderstand zwischen CCM und Sinterkörper für dicke Schichten stärker verbessert. Abbildung 7.21 zeigt jedoch, dass die $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ -Schichten nach dem Betrieb der CCM nicht gerissen oder abgeplatzt sind. Die Hypothese bleibt damit offen und kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter überprüft werden. Die Hauptalterung von Zellen mit CCMs mit reduzierter Anodenbeladung stellt eine Reduktion der Austauschstromdichte dar. Diese kann aus dem Anstieg der Zellspannung bei niedrigen Stromdichten von $0,01 \text{ A cm}^{-2}$ ($U_{j,0,01}$) über der Zeit abgeleitet werden. Für die niedrigste Beladung von $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ erklärt der Anstieg von $U_{j,0,01}$ etwa die Hälfte der Zellspannungserhöhung bei 2 A cm^{-2} . Die Referenzzelle mit Standardbeladung weist im Vergleich dazu keine Veränderung des Spannungsniveaus von $U_{j,0,01}$ auf. Dies kann ein Anzeichen dafür sein, dass die Austauschstromdichte anodenseitig abnimmt. Als eine Ursache für die reduzierte Austauschstromdichte wurde jedoch nur eine kathodenseitige Abnahme der Platinoberfläche durch Partikelwachstum beobachtet. Diese fällt um 13 %.

Einfluss von beschichteten Sinterkörpern

In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass der Betrieb mit dem Stromdichteprofil B bei 2 A cm^{-2} die höchste Zellalterung bewirkt. Die zeitliche Spannungszunahme konnte dabei durch einen

angestiegenen ohmschen Zellwiderstand und eine abfallende Austauschstromdichte erklärt werden. Bei Verwendung eines beschichteten Sinterkörpers fällt der ohmsche Zellwiderstand hingegen beim selben Stromdichteprofil und einer CCM aus derselben Charge im Zeitraum bis 332 h um $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ab (Abbildung 6.7). Die Widerstandszunahme kann demnach durch die Beschichtung des Sinterkörpers unterbunden werden, da sich keine Titanoxid-Passivschichten auf der Kontaktfläche des Sinterkörpers mehr bilden können. Diese könnten jedoch neben dem Widerstand auch die Katalysatoraktivität beeinflussen. Eine identifizierte Erklärung für die Abnahme der Austauschstromdichte ist die Kontamination der Kathode mit Titanspezies. Es ist unbekannt, ob diese bei den CCMs in Kapitel 6 aus dem Sinterkörper oder aus dem Anodenkatalysator $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) stammen. In Kapitel 7 wurden jedoch beschichtete Sinterkörper und CCMs mit dem Benchmark-Katalysator IrO_2 (AAe) verwendet. Bei den so betriebenen Zellen mit reduzierter Anodenbeladung ist keine Kontamination der Elektroden mit Titan entdeckt worden. Der Ursprung der Titanspezies kann daher an dieser Stelle nicht geklärt werden. Somit bleibt die Hypothese offen, ob die Beschichtung des Sinterkörpers zusätzlich zur verhinderten Widerstandszunahme auch noch die Kontamination der Kathode mit Titan verhindert. Anhand der CCM aus Abschnitt 7.1.1 ist ersichtlich, dass die Platinbeschichtung sich vom Titansinterkörper lösen kann. Dies kann durch eine fortschreitende Oxidation des unter dem Platin vorhandenen Titans liegen und somit dem Alterungseffekt entsprechen, der in Abschnitt 2.5.3 für DSA Elektroden beschrieben wurde. Ein weiterer Unterschied bei der Verwendung von beschichteten Sinterkörpern ist, dass die Höhe der reversiblen Zellspannungserhöhung relativ zur Verwendung von unbeschichteten abnimmt. Eine Erklärung dieses reversiblen Phänomens muss daher an der Grenzfläche zwischen Anodenkatalysator und Sinterkörper zu finden sein. Der reversible Anteil ist dabei immer dann besonders stark ausgeprägt, wenn der Zellstrom für eine lange Dauer, beispielsweise 500 h, nicht unter 1,7 V liegt (maximal 122 mV bei Zelle B, s. Abbildung 6.1 Zelle B und Zelle C). Wird der Zellstrom abgeschaltet, so sinkt das Anodenpotential auf das Ruhepotential des Iridiumkatalysators, das etwa bei 0,95 V(RHE) liegt [108]. Gleichzeitig diffundiert Wasserstoff von der Anoden- auf die Kathodenseite [148]. Es könnte nun sein, dass die Oberflächenoxide des Titans hierdurch reduziert werden und sich der Widerstand dadurch bei Stromabschaltung verringert. Diese Hypothese konnte jedoch aus zeitlichen Gründen nicht untersucht werden. Die reversible Zellalterung klingt innerhalb von etwa zehn Minuten ab. Diese stromlose Zeitspanne wurde benötigt, um die Zelle im Zuge der Impedanzmessung zu kontaktieren. Die Untersuchung dieses Phänomens ist eine Herausforderung, das sie jeweils lange Laufzeiten ohne Unterbrechung voraussetzt.

Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Alterung

Der konstante Zellbetrieb bei 2 A cm^{-2} zeigt im Aufbau mit unbeschichteten Sinterkörpern mit $196 \mu\text{V h}^{-1}$ die höchsten Alterungsraten. Wird das Testprotokoll abgewandelt und die Zelle nach sechsständigem Betrieb für weitere 6 h abgeschaltet, so ergeben sich geringere Alterungsraten von $16 \mu\text{V h}^{-1}$. Diese können dadurch erklärt werden, dass der reversible Anteil der Zellspannung bei jedem Ausschaltvorgang abklingt und sich somit

nicht aufsummiert. Wird die Zelle bei konstant 1 A cm^{-2} betrieben, bleibt die Zellspannung über eine Dauer von 1000 h konstant bei 1,70 V. Ein Betrieb zwischen 1 und 2 A cm^{-2} führt zu mittleren Alterungsraten, bei denen ebenfalls ein reversibler Anteil präsent ist. Bei Verwendung von beschichteten Sinterkörpern kann kein Unterschied in den Alterungsraten bei konstanten und dynamischen Bedingungen festgestellt werden. Hieraus folgt die Erkenntnis, dass Langzeitstabilität der PEM-Elektrolyse-Leistung im optimierten Zellaufbau für fluktuierende Stromprofile gegeben ist.

Neue Katalysatoren und Leistung mit reduzierter Iridiumbeladung

Der neue Katalysator Kat. A besteht zu 36 Gew.-% aus Iridium, das auf mit Antimon dotierten Zinnoxid (ATO) geträgert ist. In ex situ Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) zeigt dieser Katalysator bei 1,6 V(RHE) eine Massenaktivität von 1672 A cm^{-2} . Sie liegt damit um 250 % höher als die Massenaktivität des Benchmarks mit derselben Menge an Iridium auf der RDE. Der Grund für die höhere Aktivität des neuen Katalysators ist nicht die spezifische vorhandene Oberfläche. Diese ist bei beiden Katalysatorsystemen gleichgroß. Kat. A weist jedoch mit 46 mV dec^{-1} eine geringere Tafelsteigung im Potentialbereich zwischen 1,49 und 1,57 V auf als der Benchmark mit 61 mV dec^{-1} . Zusätzlich sind die Iridiumpartikel durch den Träger besser voneinander separiert. Es wird daher vermutet, dass die für die Sauerstoffentwicklung zugängliche Oberfläche bei Kat. A größer ist als beim Benchmark. In situ ist die CCM mit dem neuen Katalysator nur bis etwa $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ besser als die mit dem Benchmarkkatalysator. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass die elektrische Anbindung der Iridiumpartikel durch den leitfähigen ATO-Träger nicht so gut ist wie erwartet. Die Massenaktivität des Benchmarkkatalysators fällt mit zunehmender Katalysatormenge auf der RDE ab (Abschnitt 5.2.3). Bei der größten gemessenen RDE-Beladung beträgt die Massenaktivität nur 25 % von derjenigen bei der niedrigsten Beladung. Ein ähnlicher Trend wird auch in situ in Abschnitt 7.2.1 beobachtet. Dort hat eine Abnahme der IrO_2 -Beladung auf der CCM von 2,25 auf $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ keine Auswirkung auf die Polarisationskurven der CCMs. Diese Tatsache legt den Schluss nahe, dass die Katalysatorausnutzung bei der hochbeladenen Elektrode höchstens 13 % beträgt, denn eine Reduktion der Beladung um 87 % verändert die Leistung nicht. Abbildung 5.8 zeigt für die RDE-Beladung, dass in dem untersuchten Beladungsintervall eine Beladungsreduktion auch eine Abnahme des absoluten Stroms I_{RDE} bewirkt. Dies zeigt, dass die Katalysatorausnutzung höher ist als in der CCM.

8.2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Iridiumgehalt in der PEM-Elektrolyse reduziert und die Auswirkungen der Iridiumreduktion auf die Langzeitstabilität erforscht. Zur Iridiumreduktion wurden zwei Ansätze gewählt.

1. Im ersten Ansatz wurde der Iridiumgehalt im Katalysatorsystem reduziert. Es wurde ein neues Katalysatorsystem identifiziert, das die dreifache absolute und die dreifache massenbezogene Aktivität aufweist im Vergleich zum Benchmarkkatalysator. Das neue Katalysatorsystem besteht zu 36 Gew.-% aus Iridium. Die verbesserte Leistung im Vergleich zum Benchmark kann durch die kleinere Tafelsteigung erklärt werden. Weiterhin wird vermutet, dass eine bessere Dispersion der aktiven Phase durch den verwendeten Träger die Aktivität erhöht. In situ zeigt eine CCM mit dem neuen Katalysator als Anodenkatalysator verbesserte Zellspannungen im Stromdichtebereich $< 0,67 \text{ A cm}^{-2}$.
2. Im zweiten Ansatz zur Iridiumreduktion wurde die Katalysatorbeladung der Anodenschicht um bis zu 87 % reduziert. Die Reduktion der Katalysatormenge in der CCM-Anode von $2,25$ auf $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ zeigt keinen Einfluss auf die anfängliche Zelleistung. Damit reduziert sich die Menge an Iridium für die Installation von 84 GW an PEM-Elektrolyseleistung von 117 auf 14 Tonnen. Dies entspricht nur etwas mehr als dem Doppelten der Jahresförderung, was die Markteinführung der PEM-Elektrolyse vereinfacht. Die Einsparung an Iridium ist damit bei gleichbleibender Leistung etwa doppelt so groß wie bei der Verwendung des neuen Katalysators Kat. A. Der Degradationstest zeigt jedoch, dass niedrigere Anodenbeladungen relativ zur Standardbeladung höhere Alterungsraten im Langzeittest bis 1079 h aufweisen. Die Hauptursache stellt eine Spannungserhöhung aufgrund einer reduzierten Austauschstromdichte dar.
3. Die Alterungsraten wurden für den Langzeitbetrieb mit konstanten und dynamischen Stromdichteprofilen verglichen. Die Alterungsraten sind dabei abhängig vom Zellaufbau. Werden mit Platin beschichtete Sinterkörper eingesetzt, so kann die Zelle im konstanten Betrieb mit 2 A cm^{-2} über einen Zeitraum von 572 h ohne Alterung betrieben werden. Für diesen optimierten Zellaufbau wurde im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied in den Alterungsraten bei konstanten und dynamischen Betriebsbedingungen bei Stromdichten bis 2 A cm^{-2} gefunden. Die PEM-Elektrolyse ist somit für die Kopplung an fluktuierende Stromdichteprofile geeignet.
4. Für unbeschichtete Sinterkörper steigt die Alterung mit der Zeitdauer des kontinuierlichen Betriebes bei 2 A cm^{-2} . Dabei treten reversible und irreversible Alterungseffekte auf. Als irreversible Effekte der Zellalterung wurden einerseits ein Anstieg des ohmschen Widerstands des Sinterkörpers aufgrund von Passivierung und andererseits die Abnahme der Austauschstromdichte aufgrund von Kontamination der Kathode und Partikelwachstum der Platinpartikel auf der Kathode identifiziert. Ein Betrieb mit 1 A cm^{-2} bei $1,7 \text{ V}$ weist keine Alterung auf. Ein Betrieb bei wechselweise 1 und 2 A cm^{-2} führt zu einer mittleren Alterungsrate.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Stolten, D. u. Scherer, V.: Transition to renewable energy systems. Weinheim, Germany: Wiley-VCH 2013
- [2] BMWi: Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung. 2010
- [3] Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. u. Stolten, D.: A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 12, S. 4901–4934
- [4] Smolinka, T., Günther, M. u. Garche, J.: NOW-Studie "Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien", 2010. http://www.now-gmbh.de/fileadmin/user_upload/RE_Publikationen_NEU_2013/Publikationen_NIP/NOW-Studie-Wasserelektrolyse-2011.pdf, abgerufen am: 03.06.2015
- [5] Stephan Heimbach: Hintergrund-information: „Grüner“ Wasserstoff bietet viele Perspektiven für eine nachhaltige Zukunft, Nürnberg 2015. <http://www.siemens.com/press/pool/de/feature/2014/corporate/2014-05-energiepark-mainz/bgi2014052216d.pdf>, abgerufen am: 31.07.2015
- [6] Anderson, E., Ayers, K. u. Capuano, C.: R&D Focus Areas Based on 60,000 hr Life PEM Water Electrolysis Stack Experience. First International Workshop on Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components. Freiburg, Germany 12.03.13
- [7] Proton OnSite: Technical Specifications HOGEN(R) S Series Hydrogen Generation Systems. http://protononsite.com/resources/technical%20brochures/s_series.pdf, abgerufen am: 24.06.15
- [8] Ayers, K. E., Anderson, E. B., Capuano, C., Carter, B., Dalton, L., Hanlon, G., Manco, J. u. Niedzwiecki, M.: Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis. 218th ECS Meeting. ECS Transactions. ECS 2010, S. 3–15
- [9] Katherine Ayers: Low-Noble-Metal-Content Catalysts/Electrodes for Hydrogen Production by Water Electrolysis. 2015
- [10] Iridium Safebag, Heimerle + Meule, 15.10.2013
- [11] Patricia J. Loferski: 2012 Minerals Yearbook. Platinum-group metals, 2013. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/myb1-2012-plati.pdf>, abgerufen am: 31.07.2015
- [12] Carmo, M.: PEM Water Electrolysis - New Approaches Towards Catalyst Separation, Recovery, and Recycling. submitted
- [13] Hamann, C. H. u. Vielstich, W.: Elektrochemie. Weinheim: Wiley-VCH 2005
- [14] Russell, J. H., Nuttall, L. J. u. Fickett, A. P.: Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints 18 (1973) 3
- [15] Atkins, P. W. u. Paula, J. de: Atkins' Physical chemistry. Oxford, New York: Oxford University Press 2010
- [16] Trasatti, S.: ELECTROCHEMICAL THEORY | Oxygen Evolution. In: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier 2009, S. 49–55

- [17] Trasatti, S.: ELECTROCHEMICAL THEORY | Hydrogen Evolution. In: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier 2009, S. 41–48
- [18] Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsytkin, M. u. Tunold, R.: Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers—Reduced energy consumption by improved electrocatalysis. *Energy* 32 (2007) 4, S. 431–436
- [19] Grigor'ev, S. A., Khaliullin, M. M., Kuleshov, N. V. u. Fateev, V. N.: Electrolysis of Water in a System with a Solid Polymer Electrolyte at Elevated Pressure. *Russian Journal of Electrochemistry* 37 (2001) 8, S. 819–822
- [20] Han, B.: Electrochemical performance modeling of a proton exchange membrane electrolyzer cell for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy* (2015)
- [21] Kreuer, K. D.: On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 1, S. 29–39
- [22] Mauritz, K. A. u. Moore, R. B.: State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews* 104 (2004) 10, S. 4535–4586
- [23] Ito, H., Maeda, T., Nakano, A. u. Takenaka, H.: Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 17, S. 10527–10540
- [24] Jung, H.-Y., Huang, S.-Y., Ganesan, P. u. Popov, B. N.: Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation. *Journal of Power Sources* 194 (2009) 2, S. 972–975
- [25] Trasatti, S.: ELECTROCHEMICAL THEORY | Electrokinetics. In: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier 2009, S. 23–31
- [26] Lodi, G., Sivieri, E., Battisti, A. de u. Trasatti, S.: Ruthenium dioxide-based film electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 8 (1978) 2, S. 135–143
- [27] Trasatti, S.: Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta* 29 (1984) 11, S. 1503–1512
- [28] Kötz, R., Lewerenz, H. J., Brüesch, P. u. Stucki, S.: Oxygen evolution on Ru and Ir electrodes. XPS studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 150 (1983) 1-2, S. 209–216
- [29] Kötz, R., Lewerenz, H. J. u. Stucki, S.: XPS Studies of Oxygen Evolution on Ru and RuO₂ Anodes. *Journal of The Electrochemical Society* 130 (1983) 4, S. 825
- [30] Cherevko, S., Zeradjanin, A. R., Topalov, A. A., Kulyk, N., Katsounaros, I. u. Mayrhofer, Karl J. J.: Dissolution of Noble Metals during Oxygen Evolution in Acidic Media. *ChemCatChem* 6 (2014) 8, S. 2219–2223
- [31] Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Kulyk, N., Grote, J.-P., Savan, A., Shrestha, B. R., Merzlikin, S., Breitbach, B., Ludwig, A. u. Mayrhofer, K. J.: Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catalysis Today* 262 (2016), S. 170–180
- [32] Fabbri, E., Haberer, A., Waltar, K., Kötz, R. u. Schmidt, T. J.: Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 11, S. 3800–3821
- [33] Ryden, W. D., Lawson, A. W. u. Sartain, C. C.: Temperature dependence of the resistivity of RuO₂ and IrO₂. *Physics Letters A* 26 (1968) 5, S. 209–210

- [34] Gottesfeld, S.: Faradaic Processes at the Ir/Ir Oxide Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* 127 (1980) 9, S. 1922
- [35] Puthiyapura, V. K., Mamlouk, M., Pasupathi, S., Pollet, B. G. u. Scott, K.: Physical and electrochemical evaluation of ATO supported IrO₂ catalyst for PEM water electrolyser // Physical and electrochemical evaluation of ATO supported IrO₂ catalyst for proton exchange membrane water electrolyser. *Journal of Power Sources* 269 (2014), S. 451–460
- [36] Mazúr, P., Polonský, J., Paidar, M. u. Bouzek, K.: Non-conductive TiO₂ as the anode catalyst support for PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 17, S. 12081–12088
- [37] Burke, L. u. Whelan, D.: A voltammetric investigation of the charge storage reactions of hydrous iridium oxide layers. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 162 (1984) 1-2, S. 121–141
- [38] Mozota, J. u. Conway, B. E.: Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes—I. Monolayer stage and transition to reversible multilayer oxide film behaviour. *Electrochimica Acta* 28 (1983) 1, S. 1–8
- [39] Gottesfeld, S. u. Srinivasan, S.: Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 86 (1978) 1, S. 89–104
- [40] Beni, G., Schiavone, L. M., Shay, J. L., Dautremont-Smith, W. C. u. Schneider, B. S.: Electrocatalytic oxygen evolution on reactively sputtered electrochromic iridium oxide films. *Nature* 282 (1979) 5736, S. 281–283
- [41] Glarum, S. H.: The A-C Response of Iridium Oxide Films. *Journal of The Electrochemical Society* 127 (1980) 7, S. 1467
- [42] Conway, B. E. u. Mozota, J.: Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes—II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films. *Electrochimica Acta* 28 (1983) 1, S. 9–16
- [43] Rand, D. A. J. u. Woods, R.: Cyclic voltammetric studies on iridium electrodes in sulphuric acid solutions Nature of oxygen layer and metal dissolution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial* (1974) 55, S. 375–381
- [44] Buckley, D. N. u. Burke, L. D.: The oxygen electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 52 (1974) 3, S. 433–442
- [45] Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. *Nat'L Assoc. Of Corrosion* 1974
- [46] Elzanowska, H., Segal, J. u. Birss, V.: Complications associated with kinetic studies of hydrous Ir oxide films. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 25, S. 4515–4524
- [47] Elzanowska, H. u. Birss, V. I.: Reversible ageing of iridium oxide electrodes in acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 6, S. 646–654
- [48] Lervik, I. A., Tsyppkin, M., Owe, L.-E. u. Sunde, S.: Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 645 (2010) 2, S. 135–142
- [49] Conway, B.: Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. New York, Boston, Dordrecht [etc.]: Kluwer Academic/Plenum Publishers op. 1999

- [50] Pickup, P. G. u. Birss, V. I.: The kinetics of charging and discharging of iridium oxide films in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 240 (1988) 1-2, S. 185–199
- [51] Reier, T., Teschner, D., Lunkenbein, T., Bergmann, A., Selve, S., Kraehnert, R., Schlogl, R. u. Strasser, P.: Electrocatalytic Oxygen Evolution on Iridium Oxide: Uncovering Catalyst-Substrate Interactions and Active Iridium Oxide Species. *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) 9, S. F876–F882
- [52] Kötzt, R., Neff, H. u. Stucki, S.: Anodic Iridium Oxide Films. *Journal of The Electrochemical Society* 131 (1984) 1, S. 72
- [53] Sanchez Casalongue, Hernan G, Ng, M. L., Kaya, S., Friebe, D., Ogasawara, H. u. Nilsson, A.: In situ observation of surface species on iridium oxide nanoparticles during the oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 53 (2014) 28, S. 7169–7172
- [54] Pozio, A., Francesco, M. de, Cemmi, A., Cardellini, F. u. Giorgi, L.: Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources* 105 (2002) 1, S. 13–19
- [55] Mayousse, E., Maillard, F., Fouda-Onana, F., Sicardy, O. u. Guillet, N.: Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 17, S. 10474–10481
- [56] Trasatti, S.: Physical electrochemistry of ceramic oxides. *Electrochimica Acta* 36 (1991) 2, S. 225–241
- [57] Cheng, J., Zhang, H., Chen, G. u. Zhang, Y.: Study of $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 26, S. 6250–6256
- [58] R. Kötzt, S. S.: Stabilization of RuO_2 by IrO_2 for anodic oxygen evolution in acid media. *Electrochimica Acta* (1986) 31
- [59] Marshall, A. T. u. Haverkamp, R. G.: Electrocatalytic activity of IrO_2 – RuO_2 supported on Sb-doped SnO_2 nanoparticles. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6, S. 1978–1984
- [60] Mamaca, N., Mayousse, E., Arrii-Clacens, S., Napporn, T. W., Servat, K., Guillet, N. u. Kokoh, K. B.: Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012), S. 376–380
- [61] Hutchings R., Müller K., Kötzt, R. u. Stucki, S.: A structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. *Journal of Materials Science* 19 (1984), S. 3987–3994
- [62] De Pauli u. Trasatti: Electrochemical surface characterization of IrO_2 + SnO_2 mixed oxide electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396 (1995), S. 161–168
- [63] Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsypkin, M. u. Tunold, R.: Electrochemical characterisation of $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ powders as oxygen evolution electrocatalysts. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 15, S. 3161–3167
- [64] Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Sunde, S., Tsypkin, M. u. Tunold, R.: Iridium oxide-based nanocrystalline particles as oxygen evolution electrocatalysts. *Russian Journal of Electrochemistry* 42 (2006) 10, S. 1134–1140
- [65] Li, G., Yu, H., Wang, X., Sun, S., Li, Y., Shao, Z. u. Yi, B.: Highly effective $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in the solid polymer electrolyte water electrolyser. *Physical chemistry chemical physics* 15 (2013) 8, S. 2858–2866

- [66] Kadakia, K., Datta, M. K., Velikokhatnyi, O. I., Jampani, P., Park, S. K., Saha, P., Poston, J. A., Manivannan, A. u. Kumta, P. N.: Novel (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electrocatalysts with reduced noble metal content for PEM based water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 4, S. 3001–3013
- [67] Fuentes, R. E., Farrell, J. u. Weidner, J. W.: Multimetallic Electrocatalysts of Pt, Ru, and Ir Supported on Anatase and Rutile TiO₂ for Oxygen Evolution in an Acid Environment. *Electrochemical and Solid-State Letters* 14 (2011) 3, S. E5
- [68] Marshall, A., Tsytkin, M., Børresen, B., Hagen, G. u. Tunold, R.: Nanocrystalline Ir_xSn_(1-x)O₂ Electrocatalysts for Oxygen Evolution in Water Electrolysis with Polymer Electrolyte - Effect of Heat Treatment. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 7 (2004), S. 197–204
- [69] Kim, J., Lee, J. u. Tak, Y.: Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation. *Journal of Power Sources* 192 (2009) 2, S. 674–678
- [70] Oh, H.-S., Nong, H. N. u. Strasser, P.: Preparation of Mesoporous Sb-, F-, and In-Doped SnO₂ Bulk Powder with High Surface Area for Use as Catalyst Supports in Electrolytic Cells. *Advanced Functional Materials* 25 (2015) 7, S. 1074–1081
- [71] Xu, J., Li, Q., Hansen, M. K., Christensen, E., Tomás García, Antonio Luis, Liu, G., Wang, X. u. Bjerrum, N. J.: Antimony doped tin oxides and their composites with tin pyrophosphates as catalyst supports for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 24, S. 18629–18640
- [72] Puthiyapura, V. K., Pasupathi, S., Su, H., Liu, X., Pollet, B. u. Scott, K.: Investigation of supported IrO₂ as electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 5, S. 1905–1913
- [73] Magnus S. Thomassen, Tommy Møkkelbost, Edel Sheridan u. Anna Lind: Supported Nanostructured Ir and IrRu Electrocatalysts for Oxygen Evolution in PEM Electrolysers. *ECS Transactions* 35 (2011) 34, S. 271–279
- [74] Wu, X. u. Scott, K.: RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for polymer electrolyte membrane water electrolysers. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 10, S. 5806–5810
- [75] van Dijk, N.: PEM Electrolyser degradation mechanisms and practical solutions. First International Workshop on Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components. Freiburg, Germany 2013
- [76] Evers, B.: Recent Advances in PEM Water Electrolysis. First International Workshop on Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components. Freiburg, Germany 12.03.13
- [77] Harrison, K. u. Peters, M.: Renewable Electrolysis Integrated System Development and Testing. 2014 Annual Merit Review Proceedings. 2014
- [78] Badwal, S. P. S., Giddey, S. u. Ciacchi, F. T.: Hydrogen and oxygen generation with polymer electrolyte membrane (PEM)-based electrolytic technology. *Ionics* 12 (2006) 1, S. 7–14
- [79] Fateev, V. N.: High pressure PEM electrolysers: efficiency, life-time and safety issues. First International Workshop on Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components. Freiburg, Germany 2013

- [80] Jung, H.-Y., Huang, S.-Y. u. Popov, B. N.: High-durability titanium bipolar plate modified by electrochemical deposition of platinum for unitized regenerative fuel cell (URFC). *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7, S. 1950–1956
- [81] Rasten, E., Hagen, G. u. Tunold, R.: Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 25–26, S. 3945–3952
- [82] Kondoh, M., Yokoyama, N. u. Inazumi, C.: Development of solid polymer-electrolyte water electrolyser. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000), S. 61–65
- [83] Hu, Meng, Zhang u. Cao: Degradation mechanism of long service life Ti/IrO₂-Ta₂O₅ oxide anodes in sulphuric acid. *Corrosion Science* (2002) 44, S. 1655–1668
- [84] Cherevko, S., Reier, T., Zeradjanin, A. R., Pawolek, Z., Strasser, P. u. Mayrhofer, K. J.: Stability of nanostructured iridium oxide electrocatalysts during oxygen evolution reaction in acidic environment. *Electrochemistry Communications* 48 (2014), S. 81–85
- [85] Ma, H., Liu, C., Liao, J., Su, Y., Xue, X. u. Xing, W.: Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 1–2, S. 7–13
- [86] Audichon, T., Mayousse, E., Napporn, T. W., Morais, C., Comminges, C. u. Kokoh, K. B.: Elaboration and characterization of ruthenium nano-oxides for the oxygen evolution reaction in a Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer supplied by a solar profile. *Electrochimica Acta* 132 (2014), S. 284–291
- [87] Grigoriev, S. A., Dzhush, K. A., Bessarabov, D. G. u. Millet, P.: Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 35, S. 20440–20446
- [88] Debe, M. K., Hendricks, S. M., Vernstrom, G. D., Meyers, M., Brostrom, M., Stephens, M., Chan, Q., Willey, J., Hamden, M., Mittelsteadt, C. K., Capuano, C. B., Ayers, K. E. u. Anderson, E. B.: Initial Performance and Durability of Ultra-Low Loaded NSTF Electrodes for PEM Electrolyzers. *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012) 6, S. K165
- [89] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K.-i. u. Iwashita, N.: Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chemical Reviews* 107 (2007) 10, S. 3904–3951
- [90] Mayrhofer, K. u. Arenz, M.: Catalyst ageing and degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells. In: *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology*. Elsevier 2012, S. 178–194e
- [91] Cherevko, S., Topalov, A. A., Zeradjanin, A. R., Keeley, G. P. u. Mayrhofer, Karl J. J.: Temperature-Dependent Dissolution of Polycrystalline Platinum in Sulfuric Acid Electrolyte. *Electrocatalysis* 5 (2014) 3, S. 235–240
- [92] Brightman, E., Dodwell, J., van Dijk, N. u. Hinds, G.: In situ characterisation of PEM water electrolyzers using a novel reference electrode. *Electrochemistry Communications* 52 (2015), S. 1–4
- [93] Andolfatto, F., Durand, R., Michas, A., Millet, P. u. Stevens, P.: Solid polymer electrolyte water electrolysis: electrocatalysis and long-term stability. *International Journal of Hydrogen Energy* 19 (1994) 5, S. 421–427

- [94] Kötz, E. R. u. Stucki, S.: Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode. *Journal of Applied Electrochemistry* 17 (1987) 6, S. 1190–1197
- [95] Coms, F. D.: The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation. 214th ECS Meeting. 2008, S. 235–255
- [96] Chandesris, M., Médeau, V., Guillet, N., Chelghoum, S., Thoby, D. u. Fouda-Onana, F.: Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 3, S. 1353–1366
- [97] Stucki, S., Scherer, G. G., Schlagowski, S. u. Fischer, E.: PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants. *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 10, S. 1041–1049
- [98] Hongsirikarn, K., Goodwin, J. G., Greenway, S. u. Creager, S.: Effect of cations (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+}) on the conductivity of a Nafion membrane. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 21, S. 7213–7220
- [99] Okada, T., Møller-Holst, S., Gorseth, O. u. Kjelstrup, S.: Transport and equilibrium properties of Nafion membranes with H^+ and Na^+ ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 442 (1998) 1–2, S. 137–145
- [100] Sun, S., Shao, Z., Yu, H., Li, G. u. Yi, B.: Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack. *Journal of Power Sources* 267 (2014), S. 515–520
- [101] Wei, G., Wang, Y., Huang, C., Gao, Q., Wang, Z. u. Xu, L.: The stability of MEA in SPE water electrolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 9, S. 3951–3957
- [102] Zhang, L., Jie, X., Shao, Z.-G., Wang, X. u. Yi, B.: The dynamic-state effects of sodium ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis. *Journal of Power Sources* 241 (2013), S. 341–348
- [103] Kienitz, B., Baskaran, H., Zawodzinski, T. u. Pivovar, B.: A Half Cell Model to Study Performance Degradation of a PEMFC due to Cationic Contamination. 212th ECS Meeting. 2007, S. 777–788
- [104] Kienitz, B. L., Baskaran, H. u. Zawodzinski, T. A.: Modeling the steady-state effects of cationic contamination on polymer electrolyte membranes. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6, S. 1671–1679
- [105] Sadeghi Alavijeh, A., Khorasany, R. M., Habisch, A., Wang, G. G. u. Kjeang, E.: Creep properties of catalyst coated membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 285 (2015), S. 16–28
- [106] Oh, H.-S., Nong, H. N., Reier, T., Gliech, M. u. Strasser, P.: Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers. *Chemical Science* 6 (2015) 6, S. 3321–3328
- [107] Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen. SpringerLink : Bücher. Wiesbaden: Springer Vieweg 2013
- [108] Alves, V. A., da Silva, L. A., Boodts, J. u. Trasatti, S.: Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO_2 -based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. *Electrochimica Acta* 39 (1994) 11–12, S. 1585–1589
- [109] Burke, L. D. u. Murphy, O. J.: Surface area—Voltammetric charge correlation for $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -based anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 112 (1980) 1, S. 39–50

- [110]Burke, L. D. u. Murphy, O. J.: Cyclic voltammetry as a technique for determining the surface area of RuO₂ electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 96 (1979) 1, S. 19–27
- [111]Aurian-Blajeni, B.: Correlation Between Charge Storage Capacity and Morphology. *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987) 10, S. 2637
- [112]Savinell, R. F., Zeller III, R. L. u. Adams, J. A.: Electrochemically Active Surface Area. *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 2, S. 489
- [113]S. Ardizzone, G. F. S. T.: "Inner" and "Outer" Active Surface Of RuO₂ Electrodes. *Electrochimica Acta* (1990) 35, S. 263–267
- [114]Baronetto, D., Krstajić, N. u. Trasatti, S.: Reply to "note on a method to interrelate inner and outer electrode areas" by H. Vogt. *Electrochimica Acta* 39 (1994) 16, S. 2359–2362
- [115]Alexander J.R. Botz, Botz, A. J., Nebel, M., Rincón, R. A., Ventosa, E. u. Schuhmann, W.: Onset potential determination at gas-evolving catalysts by means of constant-distance mode positioning of nanoelectrodes. *Electrochimica Acta* 179 (2015), S. 38–44
- [116]Matsumoto, Y. u. Sato, E.: Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics* 14 (1986) 5, S. 397–426
- [117]McCrory, Charles C L, Jung, S., Peters, J. C. u. Jaramillo, T. F.: Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 45, S. 16977–16987
- [118]Lee, Y., Suntivich, J., May, K. J., Perry, E. E. u. Shao-Horn, Y.: Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. *Journal of Physical Chemistry Letters* (2012), S. 399–404
- [119]Hu, W., Wang, Y., Hu, X., Zhou, Y. u. Chen, S.: Three-dimensional ordered macroporous IrO₂ as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium. *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 13, S. 6010
- [120]Giner, J.: A Practical Reference Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* 111 (1964) 3, S. 376
- [121]Ohs, J. H., Sauter, U., Maass, S. u. Stolten, D.: The Effect of the Reference Electrode Position on the Measurement of Half Cell Polarization in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012) 7, S. F181–F186
- [122]Siroma, Z., Kakitsubo, R., Fujiwara, N., Ioroi, T., Yamazaki, S.-I. u. Yasuda, K.: Compact dynamic hydrogen electrode unit as a reference electrode for PEMFCs. *Journal of Power Sources* 156 (2006) 2, S. 284–287
- [123]Millet, P., Alleau, T. u. Durand, R.: Characterization of membrane-electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 4, S. 322–331
- [124]Adler, S.: Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators. *Solid State Ionics* 134 (2000) 1-2, S. 35–42
- [125]Adler, S. B.: Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) 5, S. E166
- [126]He, W. u. van Nguyen, T.: Edge Effects on Reference Electrode Measurements in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) 2, S. A185

- [127] Grigoriev, S. A., Millet, P. u. Fateev, V. N.: Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Journal of Power Sources* 177 (2008) 2, S. 281–285
- [128] Yuan, X.-Z.: *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells. Fundamentals and applications.* London: Springer 2010
- [129] Ende, D. u. Mangold, K.-M.: Impedanzspektroskopie. *Chemie in unserer Zeit* 27 (1993) 3, S. 134–140
- [130] Hu, J.: Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA® type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 8, S. 791–797
- [131] Dedigama, I., Angeli, P., Ayers, K., Robinson, J. B., Shearing, P. R., Tsaoulidis, D. u. Brett, D.: In situ diagnostic techniques for characterisation of polymer electrolyte membrane water electrolyzers – Flow visualisation and electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 9, S. 4468–4482
- [132] Benck, J. D., Pinaud, B. A., Gorlin, Y., Jaramillo, T. F. u. Bansal, V.: Substrate Selection for Fundamental Studies of Electrocatalysts and Photoelectrodes: Inert Potential Windows in Acidic, Neutral, and Basic Electrolyte. *PLoS ONE* 9 (2014) 10, S. e107942
- [133] Sievert, D., Winkler, D., Scherer, G., Marek, A. u. Stucki, S.: Analysis of the cell voltage of BBC Membrel(R) Water electrolysis cells: Implications on choice of materials and process parameters. *Proc. Electrochem. Soc.* 87-12 (1987), S. 367
- [134] Wang, C.: *Corrosion Resistant Metallic Components for Electrochemical Devices. First International Workshop on Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components.* Freiburg, Germany 2013
- [135] Cherevko, S., Topalov, A. A., Zeradjanin, A. R., Katsounaros, I. u. Mayrhofer, Karl J. J.: Gold dissolution: towards understanding of noble metal corrosion. *RSC Advances* 3 (2013) 37, S. 16516
- [136] Wagner, N.: Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 8, S. 859–863
- [137] Garsany, Y., Ge, J., St-Pierre, J., Rocheleau, R. u. Swider-Lyons, K. E.: Analytical Procedure for Accurate Comparison of Rotating Disk Electrode Results for the Oxygen Reduction Activity of Pt/C. *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) 5, S. F628–F640
- [138] Pivovar, B.: Extended, Continuous Pt Nanostructures in Thick, Dispersed Electrodes. 2012 Annual Merit Review Proceedings FC007, 2012. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review12/fc007_pivovar_2012_o.pdf, abgerufen am: 06.06.2015
- [139] Kocha, S. S.: *Electrochemical Degradation.* In: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation.* Elsevier 2012, S. 89–214
- [140] Chen, R., Trieu, V., Zeradjanin, A. R., Natter, H., Teschner, D., Kintrop, J., Bulan, A., Schuhmann, W. u. Hempelmann, R.: Microstructural impact of anodic coatings on the electrochemical chlorine evolution reaction. *Physical chemistry chemical physics* 14 (2012) 20, S. 7392–7399
- [141] Lee, W. H. u. Kim, H.: Oxidized iridium nanodendrites as catalysts for oxygen evolution reactions. *Catalysis Communications* 12 (2011) 6, S. 408–411
- [142] Hui Xu: *High-Performance, Long-Lifetime Catalysts for Proton Exchange Membrane Electrolysis.* 2014 Annual Merit Review Proceedings. Newton, MA 2014

- [143]Buckley, D. N. u. Burke, L. D.: The oxygen electrode. Part 6.—Oxygen evolution and corrosion at iridium anodes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 72 (1976) 0, S. 2431
- [144]Reier, T., Oezaslan, M. u. Strasser, P.: Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catalysis* 2 (2012) 8, S. 1765–1772
- [145]Jie, X., Shao, Z.-G., Hou, J., Sun, G. u. Yi, B.: The influence of sodium ion as a potential fuel impurity on the direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 16, S. 4783–4788
- [146]Wang, X., Zhang, L., Li, G., Zhang, G., Shao, Z.-G. u. Yi, B.: The influence of Ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance. *Electrochimica Acta* 158 (2015), S. 253–257
- [147]Sun, S., Xiao, Y., Liang, D., Shao, Z., Yu, H., Hou, M. u. Yi, B.: Behaviors of a proton exchange membrane electrolyzer under water starvation. *RSC Advances* 5 (2015) 19, S. 14506–14513
- [148]Schalenbach, M., Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. u. Stolten, D.: Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 35, S. 14921–14933
- [149]Marshall, A., Sunde, S., Tsytkin, M. u. Tunold, R.: Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_7$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 13, S. 2320–2324
- [150]Selamet, Ö. F., Becerikli, F., Mat, M. D. u. Kaplan, Y.: Development and testing of a highly efficient proton exchange membrane (PEM) electrolyzer stack. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 17, S. 11480–11487

10 Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----------------|--|----|
| Abbildung 2.1: | Schema der PEM-Elektrolyse (adaptiert nach [3]). | 6 |
| Abbildung 2.2: | a) Strukturformel von Nafion. b) Anordnung der Nafionmeloküle in der Membran (adaptiert nach [22]). | 7 |
| Abbildung 2.3: | Vulkankurve der aktivsten Elektrodenmaterialien für die OER (adaptiert nach [27]). | 11 |
| Abbildung 2.4: | Zeitverhalten der Sauerstoffentwicklungsströme von reinem Iridium und einer durch Zyklieren gewachsenen Iridiumoxidschicht (AIROF). Nach [40]. | 14 |
| Abbildung 2.5: | Zyklovoltammogramme von thermischem IrO ₂ (durchgezogene Linie) und von anodisch gewachsenem IrO ₂ (gestrichelte Linie) (nach [48]). | 15 |
| Abbildung 2.6: | Modell der Ladungsspeicherung und der Sauerstoffentwicklung an Iridiumelektroden (adaptiert nach [52]). | 16 |
| Abbildung 2.7: | Publizierte Wege zur Reduktion von Iridium in OER-Katalysatoren. Die grün markierte Route wird in der vorliegenden Arbeit verfolgt. | 17 |
| Abbildung 2.8: | DSA- und Dispersionselektroden. | 26 |
| Abbildung 2.9: | Alterungsmechanismen von kohlenstoffgetragerten Platinkatalysatoren. a) Partikelwanderung und Koaleszenz. b) Platinauflösung und sowohl Wiederabscheidung an größeren Partikeln (Ostwaldreifung) als auch Bildung von neuen Platinkristallen durch Reduktion mit Wasserstoff. c) Partikelablösung vom Träger. Adaptiert nach [90]. | 29 |
| Abbildung 2.10: | Übersicht der aus der Literatur ermittelten Degradationsprozesse. | 34 |
| Abbildung 3.1: | Modellierung des Verlaufs von Äquipotentiallinien in einem Elektrolyten bei Fehlpassung der Elektrodenschichten (adaptiert nach [124]). | 40 |
| Abbildung 3.2: | a) ESB einer modifizierten Randles Zelle. b) Nyquistdiagramm der Impedanz einer modifizierten Randles Zelle (nach [128, S. 158]). | 43 |
| Abbildung 3.3: | Ersatzschaltbild mit zwei Halbkreisen. | 44 |
| Abbildung 4.1: | Drei-Elektroden-Aufbau zur Charakterisierung von Katalysatorproben auf der rotierenden Scheibenelektrode. | 46 |
| Abbildung 4.2: | Schematische Darstellung des Zellzusammenbaus von Einzelzellen. | 47 |
| Abbildung 4.3: | Mikroskopieaufnahmen eines Sinterkörpers T10 in den Zuständen: a) abgeschliffen und b) abgeschliffen und mit Platin besputtert. | 50 |
| Abbildung 4.4: | Schematische Darstellung der DHE Referenzelektrode. | 51 |
| Abbildung 4.5: | Nafionbrücke zur Messung der Einzelpotentiale mittels externer Referenzelektrode. a) Messaufbau zur Bestimmung des Elektrodenpotentials. b) Bei den am IEK-3 hergestellten CCMs ist die Nafionmembran bereits verlängert ausgeführt. c) Bei den kommerziellen CCMs wurde ein Streifen N117 auf die Membran aufgepresst. | 52 |
| Abbildung 4.6: | Teststand für die Langzeituntersuchung von Einzelzellen. Der Teststand ermöglicht das simultane Messen von fünf Elektrolysezellen. | 53 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| Abbildung 4.7: | Quantifizierung der Auswirkung der Impedanz auf die Zellspannung. . | 56 |
| Abbildung 5.1: | Mikroskopische Aufnahmen von getrockneten Katalysatorschichten aus IrO_2 (AAe). Die schwarzen Bildbereiche bestehen aus der festen Phase aus Katalysator und Ruß. Die weißen Bildbereiche gehören zur freiliegenden Substratoberfläche. a) Beladung von $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ auf einer RDE aus Glaskohlenstoff. Inaktive Umgebung ist blaue eingefärbt. b) Beladung von $10 \mu\text{g cm}^{-2}$ auf einer glatten Glasoberfläche..... | 61 |
| Abbildung 5.2: | Verteilung der Katalysatorpartikel während des Trocknungsprozesses eines Tropfens der IrO_2 -Dispersion auf einer glatten Glasoberfläche. Auf allen Teilabbildungen ist dieselbe Probenstelle zu unterschiedlichen Trocknungszeiten dargestellt. a-g) Die Menge an flüssiger Phase wird geringer. h) Die Schicht ist vollständig getrocknet. | 63 |
| Abbildung 5.3: | Drei Glaskohlenstoffelektroden, die jeweils mit einer Katalysatorschicht mit $10 \mu\text{g cm}^{-2}$ IrO_2 beschichtet sind..... | 64 |
| Abbildung 5.4: | Die Tintengefäße wurden nach dem Dispersionsschritt eine Minute lang stehen gelassen und danach umgedreht. a) Der zu bewertende Bodensatz ist mit einer gestrichelten Linie umrahmt. b) Die nach dem Trocknen entstandenen Schichten auf der RDE. | 66 |
| Abbildung 5.5: | Einfluss des Rußgehalts in der Katalysatorfarbe auf die ermittelte Massenaktivität des Benchmarkkatalysators..... | 68 |
| Abbildung 5.6: | Zyklovoltammogramme einer mit Ruß beschichteten RDE. Aus den Ladungsdifferenzen ΔQ_{CV} und ΔQ_{LSV} wird die Rußkorrosion ermittelt, die während der CVs (a) und des LSVs (b) bei der Katalysatorcharakterisierung auftritt..... | 69 |
| Abbildung 5.7: | Massenaktivität von IrO_2 (AAe) in Abhängigkeit der verwendeten Katalysatorbeladung auf der RDE..... | 70 |
| Abbildung 5.8: | Einfluss der Katalysatorbeladung der RDE auf die äußere Ladung Q_{out} und den Sauerstoffentwicklungsstrom I_{RDE} . Die gestrichelten Linien dienen als optische Verbindung der Einzelwerte..... | 72 |
| Abbildung 5.9: | TEM-Aufnahmen der kommerziellen Katalysatoren. a) IrO_2 (AAe); b) Ir-black (AAe); c) $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2(\text{Umi})$; d) IrO_2 (SA). | 75 |
| Abbildung 5.10: | Diffraktogramme der kommerziellen Materialien. Gelb: Ir-black (AAe), Schwarz: IrO_2 (AAe), Blau: $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ Umi), Lila: IrO_2 (SA)..... | 77 |
| Abbildung 5.11 | a) CV und b) LSV der kommerziellen Katalysatormaterialien IrO_2 (AAe), Ir-black (AAe), $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) und IrO_2 (SA). | 80 |
| Abbildung 5.12 | Röntgendiffraktometrie der neuen Katalysatorsysteme im Vergleich mit dem Benchmark..... | 83 |
| Abbildung 5.13: | TEM-Aufnahmen der neuen Katalysatorsysteme. Teilabbildungen A bis E entsprechen den jeweiligen Katalysatoren Kat. A bis Kat. E. Die Größen der Ir-Partikel sind für die Katalysatoren Kat. A – D in den jeweiligen TEM-Aufnahmen angegeben..... | 85 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Abbildung 5.14 | a) CVs und b) Massenaktivitäten der neuen Katalysatorsysteme und des Benchmarks. | 86 |
| Abbildung 5.15: | Sauerstoffentwicklungsstrom I_{RDE} und spezifische äußere Ladung $Q_{out};m_{Ir}$ für Benchmark und Kat. A. | 88 |
| Abbildung 5.16: | Tafelauftragung der Polarisationskurven der Materialien Kat. A, B, C sowie des Benchmarks mit zwei verschiedenen Beladungen. | 89 |
| Abbildung 5.17: | TEM-Aufnahmen des Kat. A. (a) und des Benchmarks (b). | 90 |
| Abbildung 5.18 | Massenaktivität MA und absolute Aktivität I_{RDE} bei 1,6 V. | 92 |
| Abbildung 5.19: | Polarisationskurven von CCMs mit dem neuen Katalysator Kat. A und dem Benchmark als Anodenkatalysator. | 94 |
| Abbildung 6.1: | Verlauf der Zellspannung über 1000 h in Abhängigkeit des Stromprofils. | 99 |
| Abbildung 6.2: | Einzelpotentiale der vier unterschiedlichen Stromdichteprofile. | 101 |
| Abbildung 6.3: | Impedanzspektren zu unterschiedlichen Betriebsstunden, galvanostatisch aufgenommen bei A) 1 A cm^{-2} und B-D) 2 A cm^{-2} | 102 |
| Abbildung 6.4: | Kontaktwiderstände der Sinterkörper vor und nach dem Langzeittest. | 105 |
| Abbildung 6.5: | Laterale Ausdehnung der Membran aus Zelle D nach 1100 h. | 106 |
| Abbildung 6.6: | Querschnittsaufnahme der CCM von Zelle D nach Ablauf der Langzeituntersuchung. a) Aktiver Bereich, b) Randbereich. | 107 |
| Abbildung 6.7: | Langzeittest einer CCM desselben Typs wie Abbildung 6.1, betrieben mit dem Stromprofil B. mit konstanten 2 A cm^{-2} . Es wurde ein beschichteter Sinterkörper des Typs T10 verwendet. Einschub: Impedanzspektren bei 2 A cm^{-2} , galvanostatisch aufgezeichnet. | 108 |
| Abbildung 6.8: | a) Leermessung der Elektrolysezelle vor und nach dem Langzeittest einer CCM. Die Zelle wurde mit beschichtetem Sinterkörper aufgebaut. b) REM-Aufnahme des CCM-Querschnitts aus diesem Langzeittest. | 109 |
| Abbildung 6.9: | Durchtrittswiderstände R_{CT} der vier Zellen A bis D. Für jede Zelle sind die R_{CT} im Zeitverlauf bei insgesamt fünf verschiedenen Stromdichten gezeigt: $0,06 - 0,1 - 1,0 - 1,5 - 2,0 \text{ A cm}^{-2}$ | 111 |
| Abbildung 6.10: | Verlauf der Zellspannung von Zelle B. Schwarz: Spannungverlauf während des Langzeittests bei 2 A cm^{-2} . Rot: Spannung U_{j2} abgelesen bei 2 A cm^{-2} aus der Polarisationskurve. Blau: Spannung U_{j2} bei 2 A cm^{-2} aufgezeichnet während der Impedanzmessung. | 112 |
| Abbildung 6.11: | Polarisationskurven der Zellen A bis D im Zeitverlauf. | 113 |
| Abbildung 6.12: | Fitergebnisse der Polarisationskurven von Zellen A, B, C und D. a) Widerstand R_{total} . b) Austauschstromdichte. | 116 |
| Abbildung 6.13: | TEM-Aufnahmen des Kathodenkatalysators Pt/C aus der Kathodenschicht. a) Frische CCM, b) CCM der Zelle B nach dem Langzeittest. | 118 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 6.14: Verlauf der Massenanteile von Titan, Iridium und Platin über den Querschnitt der CCM. a) CCM aus aktivem Bereich. b) CCM aus Bereich unter der Dichtung. K = Kathode, M = Membran, A = Anode. | 120 |
| Abbildung 6.15: Beiträge zur Veränderung der Zellspannung von Zelle B. | 123 |
| Abbildung 6.16: Beiträge zur Veränderung der Zellspannung von Zelle A. | 124 |
| Abbildung 6.17: Beiträge zur Veränderung der Zellspannung von Zelle C. | 125 |
| Abbildung 6.18: Beiträge zur Veränderung der Zellspannung von Zelle D. | 126 |
| Abbildung 7.1: Zellspannung einer Einzelzelle im Langzeitexperiment über 1940 h. CCM: Andodenstandardbeladung mit Benchmarkkatalysator ($2,25 \text{ mg cm}^{-2}$). | 130 |
| Abbildung 7.2: a) Spannungsabfall an der Messzelle. b) Anodenschicht nach Ausbau der CCM aus der Messzelle nach ca. 2000 h. | 132 |
| Abbildung 7.3: Polarisationskurve der Zelle 1 im Zeitverlauf. | 133 |
| Abbildung 7.4: Zellspannung im Langzeitverlauf sowie die Zellspannungen $U_{j0,01}$ und U_{j2} aus den Polarisationskurven. | 134 |
| Abbildung 7.5: Impedanzspektren zwischen 0 und 1940 h bei niedriger ($0,06 \text{ mA cm}^{-2}$), mittlerer (1 A cm^{-2}) und hoher Stromdichte (2 A cm^{-2}). | 135 |
| Abbildung 7.6: Ersatzschaltbilder (ESBs) für den Fit der Impedanzdaten. | 136 |
| Abbildung 7.7: Verlauf der Zellspannung und des ohmschen Spannungsabfalls in den Bereichen (I) und (II). | 139 |
| Abbildung 7.8: Zellspannungsverlauf in Bereich (III). | 141 |
| Abbildung 7.9: Impedanzspektren der Zelle mit Standardbeladung, aufgebaut mit Kohlenstoffpapier als Stromkollektoren vor und nach dem Langzeittest. | 142 |
| Abbildung 7.10: Aufteilung der Zellspannungsveränderung der Bereiche (I) bis (III). Die Auswirkung aller Spannungsbeiträge bezieht sich auf 2 A cm^{-2} | 143 |
| Abbildung 7.11: CCM mit Standardbeladung, dynamisch betrieben mit 2 und 1 A cm^{-2} , Wechsel alle 6 h. | 146 |
| Abbildung 7.12: Polarisationskurven von Zellen mit den Anodenbeladungen $2,25 - 0,6 - 0,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe). | 149 |
| Abbildung 7.13: Reduzierte Anodenbeladung mit $0,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe). Zellspannung und Einzelpotentiale im Zeitverlauf. | 150 |
| Abbildung 7.14: Reduzierte Anodenbeladung mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe). Zellspannung und Einzelpotentiale im Zeitverlauf. | 151 |
| Abbildung 7.15: Zellspannungsveränderung in Abhängigkeit der Anodenbeladung. Linke Ordinate: Alterungsraten der Zellspannung sowie der Einzelpotentiale. Rechte Ordinate: Abweichung der Zellspannung im Dauertest von derjenigen in den Polarisationskurven. | 152 |
| Abbildung 7.16: Polarisationskurven der Zellen mit reduzierten Anodenkatalysatorbeladungen von a) $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ und b) $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ | 153 |
| Abbildung 7.17: Zellspannungen U_{j2} und $U_{j0,01}$ unterschiedlicher Beladungen im Zeitverlauf. | 154 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 7.18: Partikelgrößenverteilung der Platinpartikel auf den Kathoden der CCMs mit 0,6 und 0,3 mg cm ⁻² Anodenbeladung. Zusätzlich die Werte für die Kathoden einer unbenutzten CCM (neu)..... | 155 |
| Abbildung 7.19: Zellspannungen der Polarisationskurven bei unterschiedlichen Beladungen im Zeitverlauf. Dargestellt ist die um $U_{j0,01}$ und um den ohmschen Spannungsabfall korrigierte Zellspannung. | 156 |
| Abbildung 7.20: Impedanzspektren bei 2 A cm ⁻² der Zellen mit reduzierter Katalysatorbeladung auf der Anode. <u>a) und c) 0,6 mg cm⁻² und b) und d) 0,3 mg cm⁻²</u> . a) und c) mit porösem Stromkollektor während des Langzeitexperiments. b) und d) mit Kohlepapier als Stromkollektor vor und nach dem Langzeitexperiment. | 157 |
| Abbildung 7.21: Querschnitt der CCM mit 0,3 mg cm ⁻² Anodenbeladung nach dem Betrieb bei 2 A cm ⁻² über 1000 h..... | 158 |
| Abbildung 7.22: Beiträge zur Zellspannungsveränderung für eine Zelle mit einer Anodenbeladung von 0,6 mg cm ⁻² IrO ₂ | 159 |
| Abbildung 7.23 Beiträge zur Zellspannungsveränderung für eine Zelle mit einer Anodenbeladung von 0,3 mg cm ⁻² IrO ₂ | 160 |
| Abbildung 13.1: Platinschicht auf Nafionmembran. Die Schicht wurde mit demselben Sputterprogramm aufgetragen, das für die Beschichtung der Sinterkörper verwendet wurde. Dicke der Schicht: etwa 200 nm..... | 193 |
| Abbildung 13.2: Überblick über die ermittelten Kennwerte der neuen Katalysatorsysteme. Alle Katalysatorsysteme wurden bei einer RDE-Beladung von 100 µg cm ⁻² gemessen..... | 194 |
| Abbildung 13.3: Vergleich der ermittelten Kennwerte der beiden Katalysatoren IrO ₂ (AAe) und Kat. A bei identischer Iridiumbeladung auf der RDE..... | 194 |
| Abbildung 13.4: TEM-Aufnahmen des Katalysators IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) aus der Anodenschicht. a) Frische CCM. b) CCM der Zelle B nach dem Langzeittest. Die Aufnahmen lassen keinen Unterschied erkennen. . | 195 |
| Abbildung 13.5: Starker Anstieg der Zellspannung durch Unterversorgung der Zelle mit Wasser im Bereich (0). Der Einsatz zeigt den Zellspannungsverlauf in den ersten 80 h. Nach 65 h hat die Zellspannung den ursprünglichen Wert wieder erreicht..... | 196 |
| Abbildung 13.6: REM-Aufnahme des Querschnittes der CCM aus Abschnitt 7.1. Die CCM wurde etwa 2000 h lang mit Stromdichten bis zu 3 A cm ⁻² betrieben..... | 196 |
| Abbildung 13.7: Impedanzspektren der Zelle mit 0,6 mg cm ⁻² Anodenbeladung. Galvanostatische Messung bei 0,06 und 1 und 2 A cm ⁻² | 197 |
| Abbildung 13.8: Impedanzspektren der Zelle mit 0,3 mg cm ⁻² Anodenbeladung. Galvanostatische Messung bei 0,06 und 1 und 2 A cm ⁻² | 198 |

11 Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tabelle 2.1: Teilschritte der Sauerstoffentwicklung nach Trasatti [16]. | 10 |
| Tabelle 2.2: Elektrische Leitfähigkeiten von Trägermaterialien. | 20 |
| Tabelle 3.1: Impedanzelemente zum Aufbau eines Ersatzschaltbildes. | 42 |
| Tabelle 4.1: Messprotokoll für die Katalysatorcharakterisierung. | 47 |
| Tabelle 4.2: Protokoll zur Messung der Impedanz von Einzelzellen. | 55 |
| Tabelle 4.3: Abgeschätzte Ungenauigkeiten der Messwerte. | 58 |
| Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten Katalysatorsysteme. | 60 |
| Tabelle 5.2: Größen von Primärpartikeln, Agglomeraten und die BET-Oberflächen der kommerziellen Katalysatoren. | 76 |
| Tabelle 5.3: Kristallitgrößen aus der Röntgenstrukturanalyse der kommerziellen Katalysatoren sowie die optisch bestimmten Partikelgrößen. | 79 |
| Tabelle 5.4: Elektrochemische Kennzahlen der kommerziellen Katalysatormaterialien. | 81 |
| Tabelle 5.5: Vergleich der Aktivitäten des Kat. A bezüglich der zwei Beladungen des Benchmarkkatalysators Benchm (r) und Benchm (s). | 93 |
| Tabelle 6.1: Stromdichteprofile und Details zum Zellaufbau der vier Zellen. | 98 |
| Tabelle 6.2: Verhalten des ohmschen Widerstands der Zellen A-D im Zeitverlauf. ... | 104 |
| Tabelle 6.3: $U_{j0,03}$ und U_{j2} beziehungsweise U_{j1} (für Zelle A) ermittelt aus den Polarisationskurven zu unterschiedlichen Betriebszeiten für die Zellen A bis D. | 114 |
| Tabelle 6.4: Widerstandsänderungen ΔR_{Ω} aus EIS und ΔR_{total} aus der Polarisationskurve (Pol.-K.) | 116 |
| Tabelle 6.5: Kristallitgrößen d der Katalysatorpartikel der CCMs nach dem Langzeittest und im unbenutzten Zustand (neu). Die Größen wurden anhand der abgekratzten Elektroden-schicht mittels XRD und TEM bestimmt. | 118 |
| Tabelle 6.6: Massenanteile von Platin und Titan in der Kathode, sowie von Iridium und Titan in der Anode der Aktivbereiche. Die Werte sind über sieben unterschiedliche Messpunkte gemittelt. | 121 |
| Tabelle 7.1: Anpassung der verwendeten Ersatzschaltbilder an die Impedanzspektren. | 137 |
| Tabelle 13.1: Literaturdaten für Katalysatoraktivitäten für die OER (ex situ). | 189 |
| Tabelle 13.2: Leistungsdaten für PEM-Elektrolysezellen aus der Literatur (in situ). | 189 |
| Tabelle 13.3: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten CCMs für Langzeittests und die Dichtungsansätze beim Zellaufbau. Alle Membranen sind Nafion N117 und alle Kathodenkatalysatoren sind HiSPEC 9100 Platin auf Kohlenstoff. | 190 |
| Tabelle 13.4: Dichtungskonzepte und verwendete Stromkollektoren in den Einzelzellen. | 190 |
| Tabelle 13.5: Langzeitdaten aus der Literatur | 191 |

12 Nomenklatur

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------|---|
| AAe | Alfa Aesar (Hersteller) |
| BPP | Bipolarplatte |
| CCM | Beidseitig mit Katalysator beschichtete Membran (engl. <i>catalyst coated membrane</i>) |
| CV | Zyklovoltammogramm (engl. <i>cyclic voltammogram</i>) |
| DHE | Dynamische Wasserstoff Elektrode (engl. <i>dynamic hydrogen electrode</i>) |
| ECSA | Elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. <i>electrochemically active surface area</i>) |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i>) |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| ESB | Ersatzschaltbild |
| LSV | (engl. <i>linear sweep voltammogram</i>) |
| LZT | Langzeittest |
| MA | Massenaktivität |
| OER | Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>oxygen evolution reaction</i>) |
| PEM | Polymerelektrolyt-Membran |
| Pol.-K. | Polarisationskurve |
| RDE | Rotierende Scheibenelektrode (engl. <i>rotating disk electrode</i>) |
| Ref | Referenzelektrode |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| SA | Sigma-Aldrich (Hersteller) |
| SK | Stromkollektor |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskop |
| Umi | Umicore (Hersteller) |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray diffraction</i>) |

Formelzeichen

| | |
|-------------|---|
| b | Tafelsteigung |
| η | Überspannung |
| I_{RDE} | Der an der RDE ermittelte Strom |
| j | Stromdichte |
| j_0 | Austauschstromdichte |
| m | Masse |
| Q_{out} | Äußere voltammetrische Ladung |
| R | Widerstand |
| t | Zeit |
| U | Zellspannung |
| $U_{j0,01}$ | Zellspannung bei einer Stromdichte von $0,01 \text{ A cm}^{-2}$ |
| $U_{j0,03}$ | Zellspannung bei einer Stromdichte von $0,03 \text{ A cm}^{-2}$ |
| U_{j2} | Zellspannung bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} |
| φ | Elektrisches Potential |

Begriffsdefinitionen

| | |
|-------------------|--|
| Aktivkomponente | aktiver Anteil in einem Katalysatorsystem |
| Katalysatorsystem | Material bestehend aus einer oder mehrerer Aktivkomponenten und gegebenenfalls aus einer Trägerkomponente |
| Reinstwasser: | Wasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $18,6 \text{ M}\Omega$, aufbereitet mit einer Merck Millipore Anlage aus VE-Wasser. |

13 Anhang

13.1 Anhang zu Kapitel 2

Leistungsdaten von Katalysatoren der OER

Für die in Abschnitt 2.4 vorgestellten Literaturstellen sind die relevanten Aktivitätsdaten von Katalysatoren und die dabei verwendeten Messbedingungen für ex situ Messungen in Tabelle 13.1 aufgeführt. Tabelle 13.2 gibt eine Auflistung über die in situ gemessenen Zellspannungen der Literaturstellen.

Ex situ:

Tabelle 13.1: Literaturdaten für Katalysatoraktivitäten für die OER (ex situ).

| Lit. | Katalysator (Gew.-%) | Mess- bedingungen | RDE Beladung in $\mu\text{g cm}^{-2}$ | Aktivität |
|------|---|--|--|--|
| [65] | IrO_2 | 0,5 M H_2SO_4 | 944 | $79 \text{ A gr}^{-1} @ 1,6 \text{ V}$ |
| [65] | $\text{Ir}_{0,52}\text{Sn}_{0,48}\text{O}_2$ | 0,5 M H_2SO_4 | 944 | $128 \text{ A gr}^{-1} @ 1,6 \text{ V}$ |
| [73] | Ir-ATO (20%) | 0,5 M H_2SO_4 - | 130 (Katsystem) | $\sim 900 \text{ A gr}^{-1} @ 1,6 \text{ V}$ |
| [66] | IrO_2 | 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 - 40^\circ\text{C}$ | 300 (Ti-Folie) | 24 A gr^{-1} |
| [66] | $(\text{Ir},\text{Nb},\text{Sn})\text{O}_2$ (40%) | 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 - 40^\circ\text{C}$ | 300 (Ti-Folie) | 54 A gr^{-1} |
| [55] | IrO_2 | 0,5 M H_2SO_4 | 1000 | $1,46 \text{ V} @ 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ |
| [55] | $\text{Ir}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ | 0,5 M H_2SO_4 | 1000 (Oxid) | $1,48 \text{ V} @ 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ |
| [55] | $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ | 0,5 M H_2SO_4 | 1000 (Oxid) | $1,42 \text{ V} @ 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ |

In situ:

Tabelle 13.2: Leistungsdaten für PEM-Elektrolysezellen aus der Literatur (in situ).

| Lit. | Messbedingungen | Anodenbeladung in mg cm^{-2} | Katalysator | U_{Zelle} in V |
|-------|--|--|--|--|
| [149] | N115, 80°C | | IrO_2 | 1,64 |
| [149] | 1 A cm^{-2} N115, 80°C | < 2,1 Edelmetall | $\text{Ir}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}\text{O}_2$ | 1,567 V |
| [81] | 80°C , Nafion, k. A.. | 2,4 | IrO_2 | 1,65 V |
| [73] | N115, 80°C | 4 | Ir-ATO (20%) | $1,65 \text{ V} @ 1 \text{ A cm}^{-2}$ |
| [74] | N212, 80°C | 10 | RuO_2/ATO (20%) | $1,56 \text{ V} @ 1 \text{ A cm}^{-2}$ |
| [106] | N212, 80°C | Ir: 1 | Ir-dendrite/ATO | $1,5 \text{ A cm}^{-2} @ 1,8 \text{ V}$ |
| [106] | N212, 80°C | Ir: 1 | Ir-dendrite/C | $1,45 \text{ A cm}^{-2} @ 1,8 \text{ V}$ |
| [106] | Nafion 212, 80°C | Ir: 1 | Ir-dendrite | $1,33 \text{ A cm}^{-2} @ 1,8 \text{ V}$ |
| [106] | Nafion 212, 80°C | Ir: 1 | Ir-black | $0,8 \text{ A cm}^{-2} @ 1,8 \text{ V}$ |
| [86] | Nafion 117, 80°C | 1,2 | RuO_2 | $2,0 \text{ V} @ 2 \text{ A cm}^{-2}$ |
| [65] | | | | |

13.2 Anhang zu Kapitel 4

Verwendete CCMs und Dichtungsansätze

Die verwendeten CCMs und die Dichtungsansätze sind in Tabelle 13.3 angegeben.

Tabelle 13.3: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten CCMs für Langzeittests und die Dichtungsansätze beim Zellaufbau. Alle Membranen sind Nafion N117 und alle Kathodenkatalysatoren sind HiSPEC 9100 Platin auf Kohlenstoff.

| CCM | Katalysator Anode | Anoden- beladung in mg cm ⁻² | Kathoden- beladung in mg cm ⁻² | Referenz- elektrode | Dichtungs- konzept |
|-----|--|---|---|------------------------|-----------------------|
| 1 | IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | 2,25 | 0,8 | DHE | 1 |
| 2 | IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | 2,25 | 0,8 | DHE | 1 |
| 3 | IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | 2,25 | 0,8 | DHE | 1 |
| 4 | IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | 2,25 | 0,8 | DHE | 1 |
| 5 | IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | 2,25 | 0,8 | DHE | 1 |
| 6 | IrO ₂ (AAe) | 2,25 | 0,8 | Nafion-Brücke | 2 |
| 7 | IrO ₂ (AAe) | 2,25 | 0,8 | Nafion-Brücke | 2 |
| 8 | IrO ₂ (AAe) | 0,6 | 0,8 | Nafion-Brücke | 2 |
| 9 | IrO ₂ (AAe) | 0,3 | 0,8 | Nafion-Brücke | 2 |
| 10 | IrO ₂ -TiO ₂ (Umi) | 2,25 | 0,8 | Nafion-Brücke | 2 |

Dichtungskonzepte

Tabelle 13.4: Dichtungskonzepte und verwendete Stromkollektoren in den Einzelzellen.

| | Anode | Kathode |
|------------------|--|---|
| Konzept 1 | 0,5 mm Silikon X mm PTFE SK T3 (X = Dicke des SK abzüglich 0,35 mm) | 0,5 mm Silikon 0,1 mm PTFE 0,7 mm Kohlenstoffpapier |
| Konzept 2 | 0,5 mm Silikon 1,2 mm PTFE SK T10 | 0,5 mm PTFE 0,7 mm Kohlenstoffpapier |

Tabelle 13.5: Langzeitdaten aus der Literatur

| Lit. | Typ | Laufzeit in h | LZT Protokoll | Membran, Temp. | Beladung -An-Kat. in mg cm ⁻² | Beladung -Kath-Kat. in mg cm ⁻² | U _{Zelle,Start} in V | Alterung in $\mu\text{V h}^{-1}$ |
|-------|---------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|--|--|----------------------------------|-------------------------------------|
| [86] | Einzelzelle, 25 cm ² | | Dyn. 0-1,5A cm ⁻² | N117, 80°C | 1,1 - RuO ₂ | | 2,3V@2A cm ⁻² | 450 |
| [100] | Stack, 9 Zellen, | 7800 | | | | | | 35,5 |
| [101] | Einzelzelle, 4 cm ² | 208 | Konst. 1,8 V | N112, 60°C | 3,8 - Ir-black | 2,3 - Pt-black | | |
| [85] | Einzelzelle, 9 cm ² | 2000 | Konst, 1,1 A cm ⁻² | Nafion, RT | 10 - RuO ₂ | 1 - Pt/C 40% | 2,0 | ~0 |
| [88] | Einzelzelle, 86 cm ² | 2000 | Konst, 1,5 A cm ⁻² | N117+35 μm , 80°C | 0,15Pt; 0,15Ir | > 2 - Pt-black | 2,5 | neg. 100 mV |
| [150] | Einzelzelle, 50 cm ² | 2000 | Konst, | N110, RT | 2 Pt; 2 Ir | 4 Pt | 1,85 | 1,5 |

Bestimmung der Dicke der Platinschicht

Um die Dicke der Platinschicht zu bestimmen, die durch den Sputterprozess auf dem Sinterkörper entsteht, wurde mit demselben Sputterprogramm eine Nafionmembran beschichtet. Aufgrund des hohen Materialkontrastes zwischen der kohlenstoffbasierten Nafionmembran und der Platinschicht konnte die Schichtdicke im REM bestimmt werden. Sie beträgt etwa 200 nm (Abbildung 13.1)

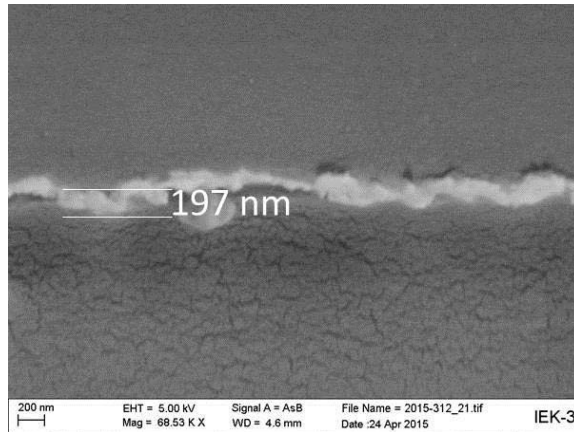


Abbildung 13.1: Platinschicht auf Nafionmembran. Die Schicht wurde mit demselben Sputterprogramm aufgetragen, das für die Beschichtung der Sinterkörper verwendet wurde. Dicke der Schicht: etwa 200 nm.

13.3 Anhang zu Kapitel 5

In Abbildung 13.2 sind die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung und die BET-Oberfläche der fünf neuen Katalysatoren Kat. A bis Kat. E dargestellt. Zusätzlich sind die entsprechenden Daten des Benchmarks in der Beladung Benchm. (s) angegeben.

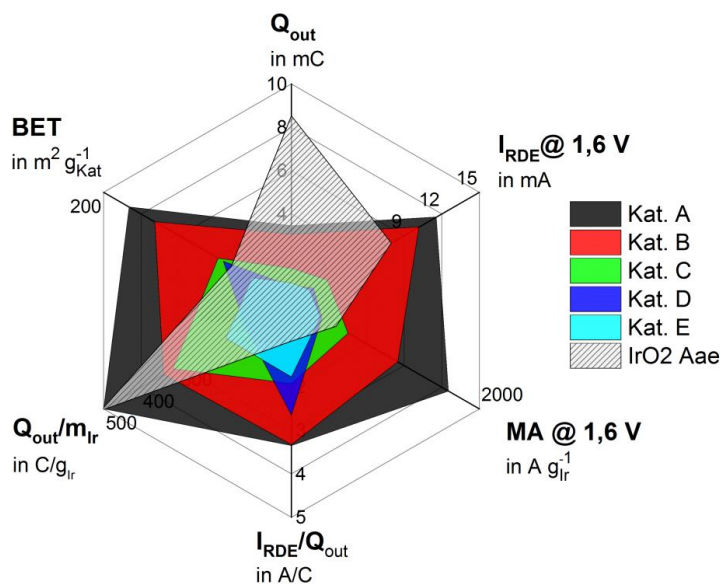


Abbildung 13.2: Überblick über die ermittelten Kennwerte der neuen Katalysatorsysteme. Alle Katalysatorsysteme wurden bei einer RDE-Beladung von 100 µg cm⁻² gemessen.

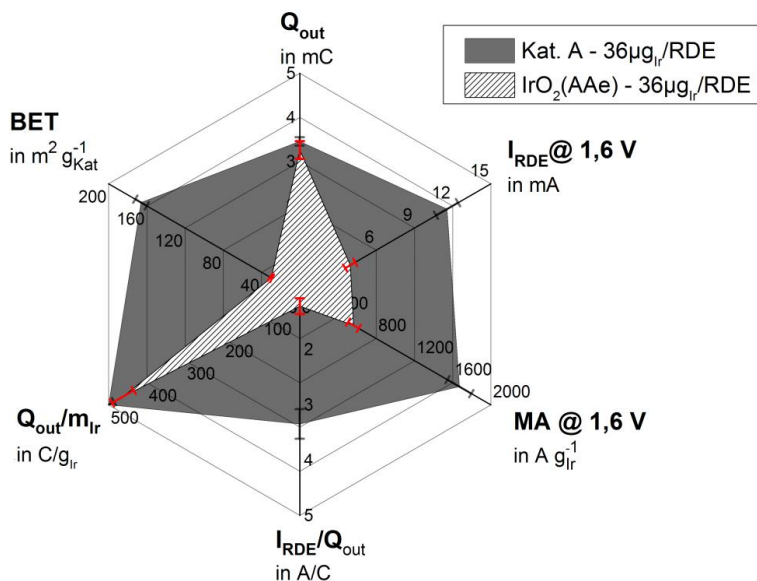


Abbildung 13.3: Vergleich der ermittelten Kennwerte der beiden Katalysatoren IrO₂ (AAe) und Kat. A bei identischer Iridiumbeladung auf der RDE.

13.4 Anhang zu Kapitel 6

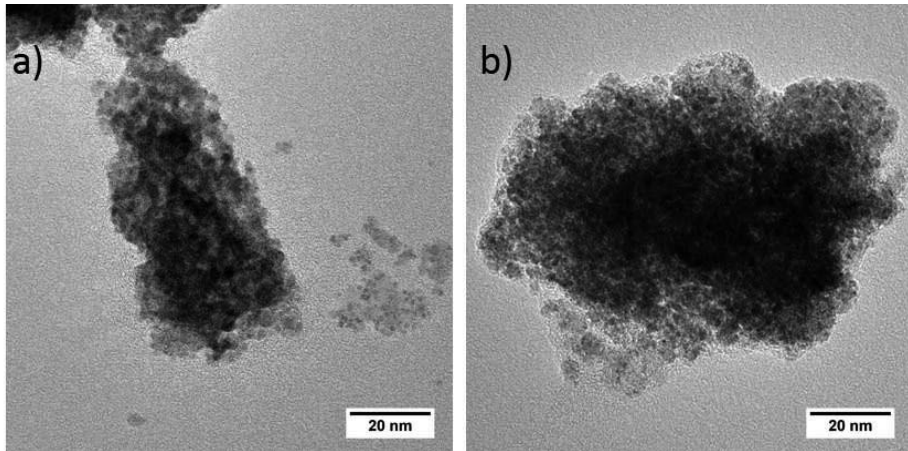


Abbildung 13.4: TEM-Aufnahmen des Katalysators $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ (Umi) aus der Anodenschicht. a) Frische CCM. b) CCM der Zelle B nach dem Langzeittest. Die Aufnahmen lassen keinen Unterschied erkennen.

13.5 Anhang zu Kapitel 7

Abbildung 13.5 zeigt den Verlauf der Zellspannung bei der Unterversorgung der Zelle mit Wasser. Die Zellspannung steigt infolge der Unterversorgung bis auf 2,08 V an. Nach Behebung des Fehlers fällt sie zunächst schnell von 2,08 V auf etwa 1,91 V ab und sinkt in den folgenden Stunden kontinuierlich. Nach einer Laufzeit von 64 h wurde ein Impedanzspektrum der Zelle aufgenommen. Beim nachfolgenden Weiterbetrieb weist die Zellspannung ab einer Gesamtlaufzeit von 67 h gleiche oder niedrigere Zellspannungen auf als vor der Wasserunterbrechung.

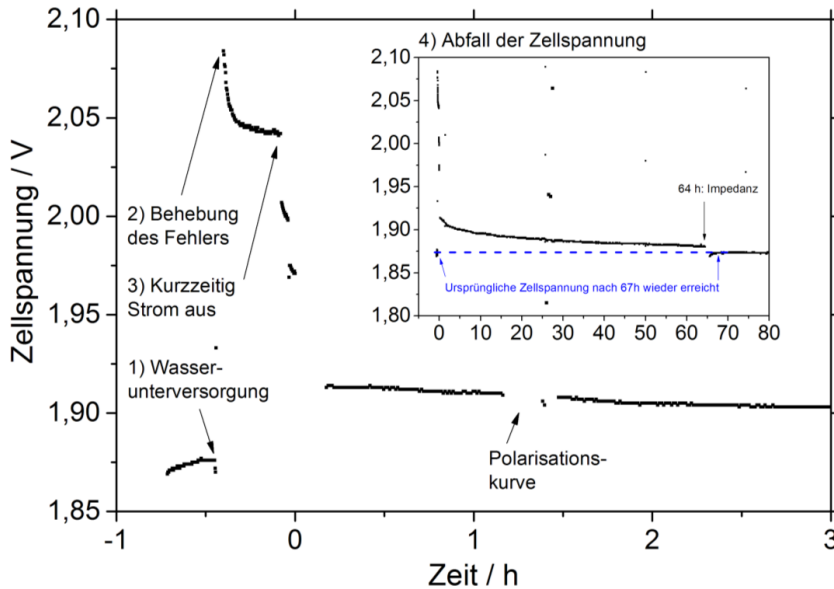


Abbildung 13.5: Starker Anstieg der Zellspannung durch Unterversorgung der Zelle mit Wasser im Bereich (0). Der Einsatz zeigt den Zellspannungsverlauf in den ersten 80 h. Nach 65 h hat die Zellspannung den ursprünglichen Wert wieder erreicht.

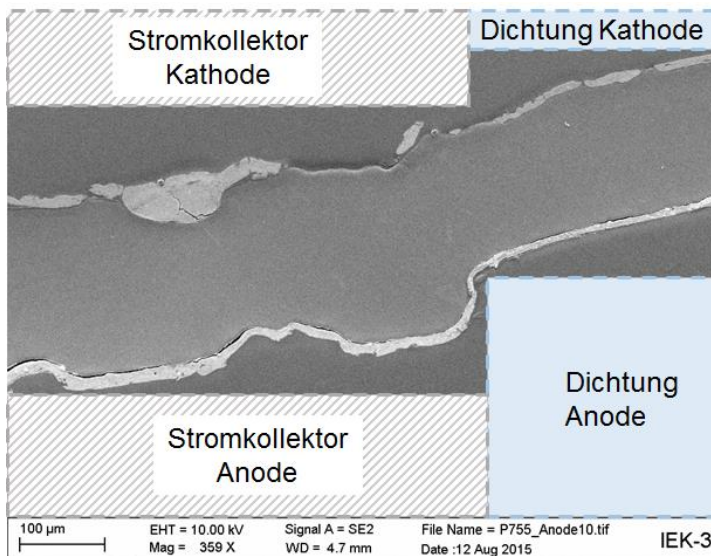


Abbildung 13.6: REM-Aufnahme des Querschnitts der CCM aus Abschnitt 7.1. Die CCM wurde etwa 2000 h lang mit Stromdichten bis zu 3 A cm^{-2} betrieben.

Impedanzspektren der Zelle mit einer Anodenbeladung von $0,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe)

In Abbildung 13.7 sind die Impedanzspektren der Zelle mit CCM mit der reduzierten Anodenbeladung von $0,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe) gezeigt. Die Impedanzspektren wurden bei niedrigen, mittleren und hohen Stromdichten aufgezeichnet.

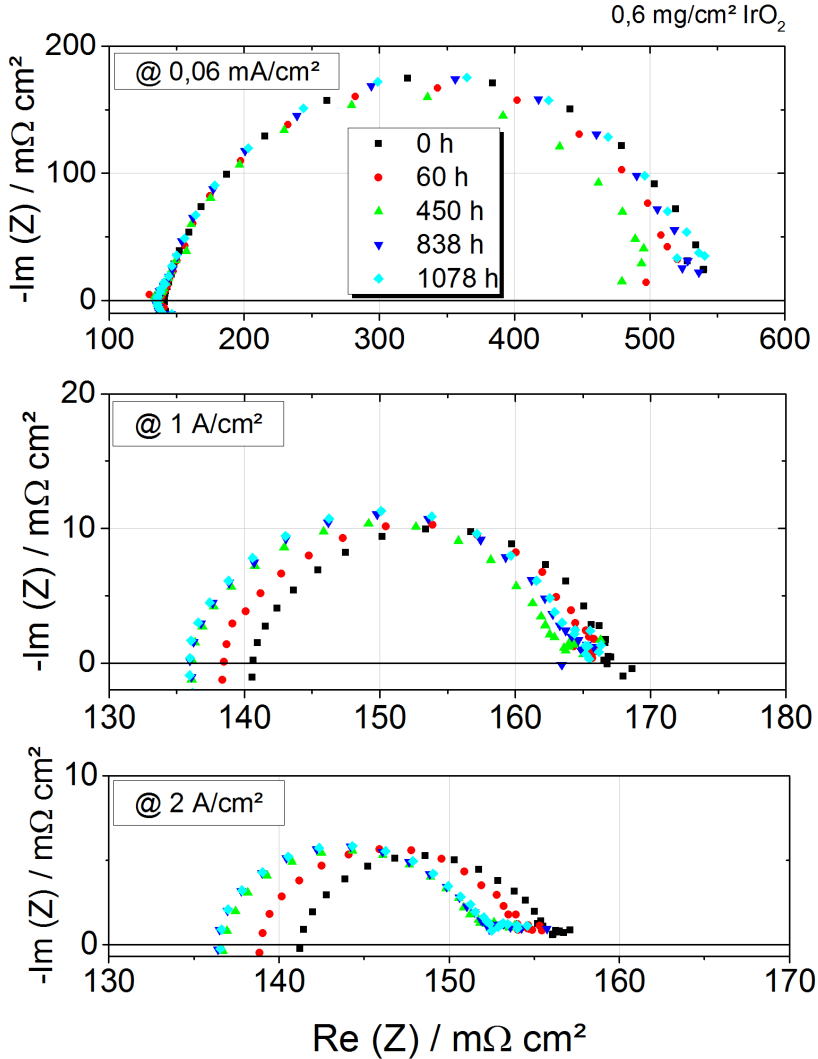


Abbildung 13.7: Impedanzspektren der Zelle mit $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ Anodenbeladung. Galvanostatische Messung bei $0,06$ und 1 und 2 A cm^{-2} .

Impedanzspektren der Zelle mit einer Anodenbeladung von $0,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe)

In Abbildung 13.8 sind die Impedanzspektren der Zelle mit CCM mit der reduzierten Anodenbeladung von $0,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ (AAe) gezeigt. Die Impedanzspektren wurden bei niedrigen, mittleren und hohen Stromdichten aufgezeichnet.

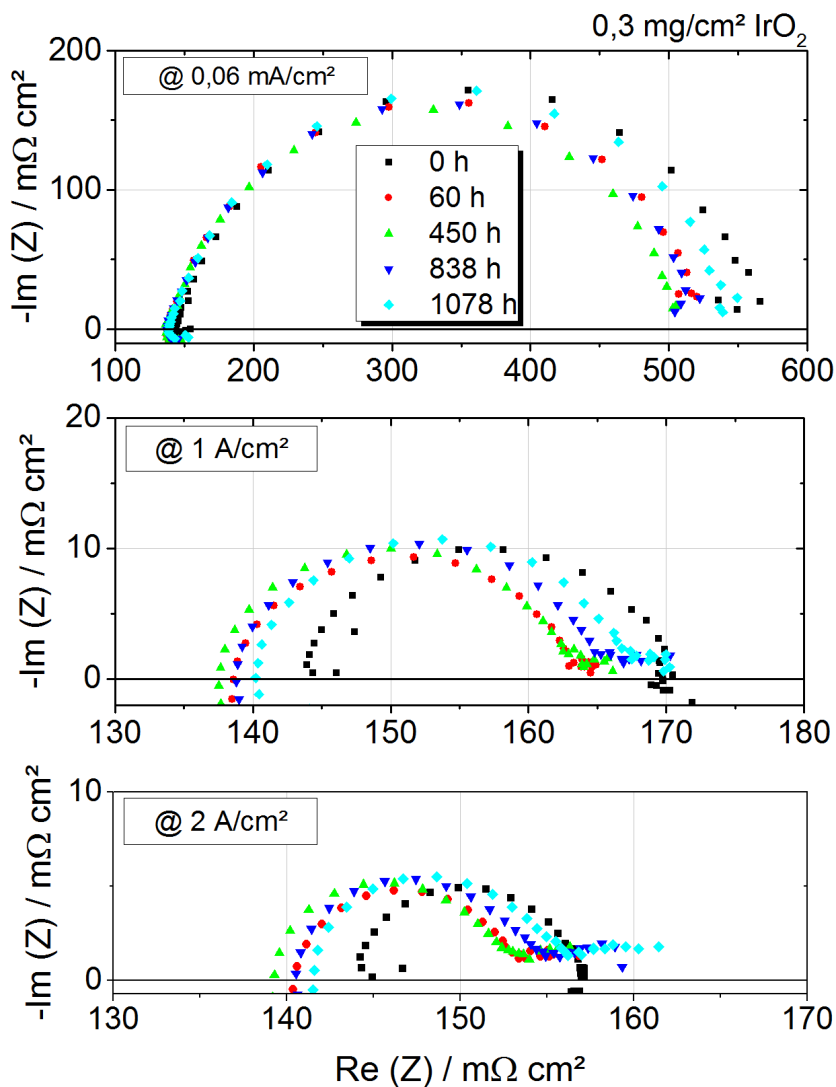


Abbildung 13.8: Impedanzspektren der Zelle mit $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Anodenbeladung. Galvanostatische Messung bei $0,06$ und 1 und 2 A cm^{-2} .

Danksagung

Das Zustandekommen und Gelingen der vorliegenden Arbeit war in dieser Form erst durch die großartige Unterstützung vieler Menschen möglich, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Ich danke meinem Doktorvater, Herrn Professor Stolten, für die Betreuung meiner Arbeit und die Möglichkeit, diese am Institut für Energie- und Klimaforschung - Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) im Forschungszentrum Jülich durchführen zu können. Ebenfalls danke ich Frau Professorin Roth für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Professor Wessling für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Desweiteren bedanke ich mich bei Dr. Wiebke Lücke für ihre große Hilfsbereitschaft in fachlichen und administrativen Fragen und insbesondere für ihre wertvollen Korrekturvorschläge zur Dissertation. Ein besonderer Dank gebührt außerdem meinem Betreuer Dr. Marcelo Carmo für seine jederzeit großartige Unterstützung, für die vielen ergiebigen Diskussionen und das immer offene Ohr bei fachlichen Fragen und darüber hinaus.

Außerdem danke ich den vielen netten Kollegen aus dem IEK-3 und insbesondere aus der Elektrolysegruppe, die mit ihrer Hilfe und Unterstützung an dem Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren und die Promotionszeit darüberhinaus so erinnerungswert gemacht haben. Besonderer Dank gebührt Daniel Holtz, Thomas Pütz und Michelle Poestges für die wichtige, alltägliche Unterstützung. Stefanie Fischer und Fabian Tigges danke ich für die Hilfe bei Messungen. Norbert Commerscheidt, Richard Wegner und Katja Klafki danke ich für die unkomplizierte technische Unterstützung, ohne die so manche Messung nicht möglich gewesen wäre. Dank gebührt ebenfalls Klaus Wippermann und Uwe Reimer für die wichtigen Diskussionen und die ergiebige Zusammenarbeit.

Ein großer Dank geht an meine Doktorandenkollegen, von denen ich viele zu meinen Freunden zähle. Insbesondere Paul Paciok, Maximilian Schalenbach, Manuel Langemann, Michael Höh, Daniel Krekel, Sebastian Luhr, Anne Schulz und Fabian Scheepers, vielen Dank für die schöne Zeit. Ganz besonders jedoch Tobias Höfner und Geert Tjarks, wir haben so einiges erlebt in der Zeit und ich freue mich über die vielen schönen Erinnerungen.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern und meiner Schwester. Ihr habt mich immer unterstützt und mir während des Studiums und der Promotion Kraft gegeben, die vor allem in den schwierigen Phasen sehr wichtig war. Dafür danke ich euch sehr.

Sonja, vielen Dank für deine Geduld, dein Verständnis und die zahlreichen Aufmunterungen, insbesondere in der stressigen Zeit gegen Ende der Promotion. Du hast immer an mich geglaubt und mich unterstützt. Te amo.

Band / Volume 309

Computerunterstützte Auslegung eines Brennstoffzellen-Batterie-Hybridsystems für die Bordstromversorgung

C. Krupp (2016), iii, 207 pp

ISBN: 978-3-95806-124-8

Band / Volume 310

Influence of H₂O, HCl and H₂S on the Release and Condensation of Trace Metals in Gasification

M. Benito Abascal (2016), XIX, 172 pp

ISBN: 978-3-95806-125-5

Band / Volume 311

Mechanical and Thermochemical Properties of Nano-structured Membranes for Gas Separation in Fossil-fired Power Plants

J. Zhang (2016), II, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-126-2

Band / Volume 312

Development of Embedded Thermocouple Sensors for Thermal Barrier Coatings (TBCs) by a Laser Cladding Process

Y. Zhang (2016), II, 108 pp

ISBN: 978-3-95806-129-3

Band / Volume 313

Streamwater transit time distributions at the catchment scale: constraining uncertainties through identification of spatio-temporal controls

M. Stockinger (2016), XIX, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-131-6

Band / Volume 314

Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzpts für energieeffiziente Gastrennmembranen

J. A. Kot (2016), xi, 201 pp

ISBN: 978-3-95806-134-7

Band / Volume 315

**Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands
Korma-Studie II (1998 – 2015)**

P. Zoriy, H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2016), ca 104 pp

ISBN: 978-3-95806-137-8

Band / Volume 316

**Oxidation Mechanisms of Metallic Carrier Materials
for Gas Separation Membranes**

M. Schiek (2016), 148 pp

ISBN: 978-3-95806-138-5

Band / Volume 317

**Thermoschockverhalten und temperaturabhängige Eigenschaften
kohlenstoffarmer und -freier Feuerfestwerkstoffe**

A. Böhm (2016), VI, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-139-2

Band / Volume 318

**Theoretical and experimental studies of runaway electrons
in the TEXTOR tokamak**

S.S. Abdullaev, K.H. Finken, K. Wongrach, O. Willi (2016), X, 109 pp

ISBN: 978-3-95806-140-8

Band / Volume 319

**Modelling Thermodynamic Properties of Intercalation Compounds
for Lithium Ion Batteries**

S. O. Dang (2016), x, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-141-5

Band / Volume 320

Atmospheric Mixing in a Lagrangian Framework

M. Tao (2016), 146 pp

ISBN: 978-3-95806-142-2

Band / Volume 321

**Statistical analysis and combination of active and passive
microwave remote sensing methods for soil moisture retrieval**

K. Rötzer (2016), XIV, 112 pp

ISBN: 978-3-95806-143-9

Band / Volume 322

**Langzeitstabilität der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse
bei reduziertem Iridiumgehalt**

C. G. Rakousky (2016), VIII, 199 pp

ISBN: 978-3-95806-147-7

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 322
ISBN 978-3-95806-147-7**

